



UNIVERSIDAD DE CHILE -FACULTAD DE CIENCIAS -ESCUELA DE CIENCIAS
AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA

“CORONTA DE MAÍZ CARBONIZADA HIDROTERMALMENTE COMO ALTERNATIVA PARA ADSORBER COBRE, CADMIO Y PLOMO EN DISOLUCIÓN”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

Química Ambiental

KAREN ADRIANA PÉREZ DÍAZ

Directora de Seminario de Título: Dra. Marcia Cazanga Solar

Co-director de Seminario de Título: Dr. Mauricio Escudey Castro

Profesora Patrocinante: M. Cs. Sylvia Copaja Castillo

Octubre 2021

Santiago – Chile

ESCUELA DE CIENCIAS AMBIENTALES Y BIOTECNOLOGÍA – FACULTAD DE CIENCIAS –
UNIVERSIDAD DE CHILE



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TÍTULO

Se informa a la Escuela de Ciencias Ambientales y Biotecnología de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la Srta.

Karen Adriana Pérez Díaz

“Coronta de maíz carbonizada hidrotermalmente como alternativa para adsorber cobre, cadmio y plomo en disolución”

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de **Química Ambiental**

Dra. Marcia Cazanga Solar
Directora Seminario de Título

Dr. Mauricio Escudey Castro
Codirector Seminario de Título

M. Cs. Sylvia Copaja Solar
Profesora Patrocinante

Comisión Revisora y Evaluadora

Dr. Nicolás Yutronic Saez
Presidente

Dr. Carlos Rojas Romo
Corrector

Santiago de Chile, Octubre 2021

RESEÑA



Crecí junto a mi hermana con mi familia en Santiago, en las comunas La Reina y Peñalolén, cursé mis estudios básicos en una pequeña escuela llamada República de Chipre. Luego cursé la enseñanza media en el Liceo 7 de Providencia, donde progresé como estudiante, destacando mis preferencias por el área científica. Ingresé a la Universidad con muchas dudas, pero hasta el día de hoy la curiosidad y ansias por aprender y entender el funcionamiento de la naturaleza por medio de las ciencias siguen intactas en mí.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer, en primer lugar, a mi familia, quienes nunca dejaron de creer en mí y mis efies, gracias por su apoyo en este proceso tan importante.

También a mis profesores de la Universidad de Santiago: profesora Marcia Cazanga, quien siempre me hizo sentir en casa y se esforzó por facilitarme su orientación; profesor Mauricio Escudey, quien siempre que pudo estuvo atento a resolver mis dudas y corregirme durante el trabajo en laboratorio y en el escrito. También a la profesora Sylvia Copaja, siempre disponible para corregir mi trabajo escrito de manera rápida y clara.

Quiero agradecer a todas las personas, profesores y compañeros con los que compartí en la Universidad de Santiago, por su acogida, apoyo y dedicación para que llevara a cabo mi investigación.

A mis amigas y amigos, quienes siempre estuvieron para darme ánimos y energías en los momentos de desaliento, gracias por estar siempre.

A mi querido Matías, gracias por estar ahí siempre que necesité una palabra de aliento, un tecito o un abrazo.

Gracias a todos quienes hicieron esta investigación posible, por toda la ayuda recibida en los momentos menos esperados, a la planta Agricob por facilitar las muestras y a quienes me ayudaron a transportarlas.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Antecedentes generales	1
1.1.1	Metales pesados.....	1
1.1.2	Contaminación ambiental por metales pesados	2
1.1.2.1	Contaminación por cobre, cadmio y plomo.....	7
1.1.2.1.1	Contaminación por cobre	8
1.1.2.1.2	Contaminación por cadmio.....	9
1.1.2.1.3	Contaminación por plomo	10
1.1.3	Técnicas de remoción de metales pesados en disolución	12
1.1.3.1	Tratamientos convencionales.....	12
1.1.3.1.1	Precipitación química	12
1.1.3.1.2	Coagulación/Floculación	13
1.1.3.1.3	Tecnología de membrana	13
1.1.3.1.4	Intercambio iónico	13
1.1.3.1.5	Tecnologías electroquímicas.....	14
1.1.3.2	Tratamientos no convencionales	15
1.1.3.2.1	Pila de combustible microbiana.....	15
1.1.3.2.2	Reacción tipo Fenton	16
1.1.3.2.3	Nanotecnología	17

1.1.3.2.4 Fitorremediación	18
1.1.3.2.5 Adsorción.....	19
1.2 Antecedentes específicos	20
1.2.1 Materiales adsorbentes de metales pesados en disolución.....	20
1.2.1.1 De origen polimérico	20
1.2.1.2 De características magnéticas	20
1.2.1.3 Residuos industriales	21
1.2.1.4 Residuos agrícolas.....	21
1.2.1.5 Carbonizados de residuos y carbón activado	21
1.2.2 Técnicas termoquímicas para obtener material adsorbente	22
1.2.3 Carbonización hidrotermal	25
1.2.4 Coronta de maíz como materia prima	27
1.3 Objetivos.....	29
1.3.1 Objetivo general.....	29
1.3.2 Objetivos específicos	29
2 MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1 Reactivos	30
2.2 Equipamientos	30
2.3 Procedimientos	31
2.3.1 Obtención materia prima, tratamiento en planta y análisis preliminares	31
2.3.1.1 Estudio granulométrico.....	32

2.3.1.2 Análisis termogravimétrico	32
2.3.1.3 Determinación contenido de cobre, cadmio y plomo inicial	33
2.3.1.3.1 Digestión ácida.....	33
2.3.1.3.2 Curva de calibración y análisis ICP-OES.....	34
2.3.2 Procedimiento para la carbonización hidrotermal.....	35
2.3.3 Caracterización de materiales mediante microscopio electrónico de barrido.....	36
2.3.4 Estudio preliminar de la adsorción de plomo de las muestras CC y CA	37
2.3.4.1 Preparación de disolución nitrato de plomo para adsorción	37
2.3.4.2 Procedimiento de adsorción.....	37
2.3.4.3 Curva de calibración plomo y análisis ICP-OES.....	38
2.3.5 Efecto del pH en la adsorción de cobre, cadmio y plomo	38
2.3.5.1 Preparación disolución hidróxido de sodio 0,1 M.....	38
2.3.5.2 Preparación disolución de ácido clorhídrico 0,1 M.....	39
2.3.5.3 Preparación de disolución con nitrato de cobre tetrahidratado	39
2.3.5.4 Preparación de disolución con nitrato de cadmio trihidratado.....	39
2.3.5.5 Procedimiento adsorción.....	39
2.3.5.6 Curva de calibración y análisis ICP-OES de cobre, cadmio y plomo	42
2.3.6 Efecto de la masa en la adsorción	42
2.3.7 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción	44
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
3.1 Análisis preliminares	46

3.1.1 Estudio granulométrico	46
3.1.2 Análisis termogravimétrico	47
3.1.3 Contenido inicial de cobre, cadmio y plomo	50
3.2 Carbonización hidrotermal	51
3.3 Observación muestras en microscopio electrónico de barrido.....	53
3.4 Estudio preliminar de la adsorción de plomo	60
3.5 Efecto del pH en la adsorción de cobre, cadmio y plomo	61
3.6 Efecto de la masa en la adsorción de cobre, cadmio y plomo	65
3.7 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre, cadmio y plomo.....	69
4 CONCLUSIONES	77
5 REFERENCIAS	79
6 ANEXO	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Procesos de transformación termoquímica	23
Tabla 2. Materiales obtenidos desde la planta Agricob.....	31
Tabla 3. Tamaño de los tamices utilizados	32
Tabla 4. Programa utilizado en la digestión ácida.....	33
Tabla 5. Soluciones estándar utilizadas para la curva de calibración	34
Tabla 6. Muestras observadas en microscopio electrónico de barrido.....	36
Tabla 7. Curva de calibración de plomo.	38
Tabla 8. Muestras de coronta carbonizada y carbón activado en adsorción de plomo, cobre y cadmio a distintos pH.	41
Tabla 9. Diluciones realizadas para curva de calibración de cobre y cadmio.....	42
Tabla 10. Muestras analizadas según el efecto de la masa de muestras de coronta carbonizada y carbón activado en adsorción de plomo, cobre y cadmio.....	43
Tabla 11. Muestras analizadas según el efecto del tiempo de contacto en coronta carbonizada y carbón activado en la adsorción de plomo, cobre y cadmio.	45
Tabla 12. Promedio del porcentaje de masas resultantes del tamizado de los tres materiales iniciales de coronta de maíz y su respectiva desviación estándar.	46
Tabla 13. Concentración inicial de cobre, cadmio y plomo en coronta de maíz.	50
Tabla 14. Rendimientos obtenidos de carbonización hidrotermal.	51
Tabla 15. Concentración adsorbida de plomo por coronta carbonizada y carbón activado.	60
Tabla 16. Adsorción de plomo en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.	61

Tabla 17. Adsorción de cobre en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.	62
Tabla 18. Adsorción de cadmio en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.	63
Tabla 19. Adsorción de plomo respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.	65
Tabla 20. Adsorción de cobre respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.	66
Tabla 21. Adsorción de cadmio respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de distribución de especies de cobre según pH	9
Figura 2. Diagrama de distribución de especies de cadmio en función del pH	10
Figura 3. Diagrama de distribución de especies de plomo según pH	11
Figura 4. Pila de combustible microbiana, donde 'M' es el ión metálico. Extraída de Mathuriya y Yakhmi, 2014	16
Figura 5. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M1	47
Figura 6. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M2	48
Figura 7. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M3	48
Figura 8. Equipo utilizado en carbonización hidrotermal	52
Figura 9. Imágenes de M1 (A y B) y su carbonizado (C y D) vistos en microscopio electrónico de barrido	54
Figura 10. Imágenes de M2 (A y B) y su carbonizado (C y D) observados en microscopio electrónico de barrido	56
Figura 11. Imágenes de M3 (A y B) y su carbonizado (C y D) observadas en microscopio electrónico de barrido.	58
Figura 12. Imágenes de carbón activado en microscopio electrónico de barrido.....	59
Figura 13. Plomo adsorbido según la masa de adsorbente utilizada.....	67
Figura 14. Adsorción de cobre (II) según la masa de adsorbente	68
Figura 15. Adsorción de cadmio (II) según la masa de adsorbente	68
Figura 16. Cinética de adsorción de plomo (II) en carbón activado y coronta carbonizada	70
Figura 17. Cinética de adsorción de cobre (II) en carbón activado y coronta carbonizada	71

Figura 18. Cinética de adsorción de cadmio (II) en carbón activado y coronta carbonizada.....72

Resumen

Los metales pesados en la actualidad son uno de los contaminantes que más preocupan, por su alta persistencia en el medio ambiente, toxicidad y bioacumulación en seres vivos. La importancia de buscar técnicas capaces de inmovilizar estos contaminantes, sobre todo en matrices acuosas, medio por el cual existe mayor dispersión, es crucial para mantener los niveles de metales pesados en el medioambiente al mínimo. Las técnicas de descontaminación de matrices acuosas son variadas, se destaca la adsorción en la que se utilizan diversos materiales, uno de los más utilizados es el carbón activado, que puede ser reemplazado por biomasa residual sometida a una técnica de carbonización, una de ellas es la carbonización hidrotermal. Se plantea que con coronta de maíz carbonizada por medio de carbonización hidrotermal es posible adsorber cobre, cadmio y plomo que se encuentran disponibles como iones en disolución. Se tomaron tres muestras de coronta de maíz molida de tres secciones distintas, se caracterizaron según el contenido de cobre, cadmio y plomo inicial y se sometieron a carbonización hidrotermal. Por medio de observaciones de las estructuras de los materiales iniciales, sus carbonizados y carbón activado comercial en el microscopio electrónico de barrido, es posible conocer las similitudes y diferencias entre sí. Finalmente se realizaron adsorciones en coronta carbonizada y carbón activado con soluciones metálicas: un estudio preliminar de adsorción, el efecto de la variación de pH, masa de adsorbente y tiempo de contacto. Los resultados indican que la muestra de sección externa de coronta de maíz adsorbe mayor cantidad de metales que las otras dos secciones, comportándose de manera similar a carbón activado. El pH óptimo de adsorción de cobre y plomo es 5, y 7 para cadmio, durante el estudio de masa ambos materiales se comportaron de manera similar, aunque ambos disminuyeron su tasa de adsorción con

el aumento de la masa de adsorbente. Respecto al tiempo de contacto, cobre, cadmio y plomo en coronta carbonizada y carbón activado alcanzaron el equilibrio a las 2 horas de iniciada la adsorción. Las adsorciones siguieron el patrón $Pb > Cd > Cu$, además, la eficiencia de coronta carbonizada expresada en porcentaje según lo adsorbido en carbón activado, es 99,1% para plomo, 69,1% y 61,4% para cadmio y cobre respectivamente. Se sugiere realizar en estudios posteriores una adsorción en competencia con los metales, considerar otras variables que podrían alterar la adsorción como la fuerza iónica y un estudio de la composición de los carbonizados obtenidos.

Abstract

Heavy metals are currently one of the most worrying pollutants, due to their high persistence in the environment, toxicity and bioaccumulation in living beings. The importance of looking for techniques capable of immobilizing these pollutants, especially in aqueous matrices, a means by which there is greater dispersion, is crucial to keep the levels of heavy metals in the environment to a minimum. The techniques for decontamination of aqueous matrices are varied, the adsorption in which various materials are used stands out, one of the most used is activated carbon, which can be replaced by residual biomass subjected to a carbonization technique, one of these is hydrothermal carbonization. It is proposed that with carbonized corncob by means of hydrothermal carbonization it is possible to adsorb copper, cadmium and lead that are available as ions in solution. Three cob samples of ground corn were taken from three different sections, characterized by the initial content of copper, cadmium and lead, and implemented the hydrothermal carbonization. By means of observations of the structures of the initial materials, their carbonized and commercial activated carbon in the scanning electron microscope, it is possible to recognize similarities and differences between these. Finally, we performed adsorptions in carbonized corncob and activated carbon with metal solutions: a preliminary adsorption study, the effect of pH variation, adsorbent mass and contact time. The results indicate that the external section sample of corncob adsorb more lead content than the other two sections, behaving similarly to activated carbon. The optimal pH of copper and lead adsorption is 5,0 and 7,0 for cadmium, during the mass study both materials behaved similarly, although both decreased their adsorption rate with the increase of the mass of adsorbent. Regarding the contact time, copper, cadmium and lead in carbonized corncob and activated carbon reached

equilibrium at 2 hours after the adsorption started. The adsorptions followed the pattern $Pb > Cd > Cu$, in addition, the carbonized corncob efficiency expressed in percentage as adsorbed on activated carbon is 99.1% for lead, 69.1% and 61.4% for cadmium and copper respectively. It is suggested to perform in later studies an adsorption in competition with metals, consider other variables that could alter the adsorption such as the ionic force and a study of the composition of the carbonized obtained.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes generales

1.1.1 Metales pesados

Los metales pesados, definidos como aquellos metales con una densidad cinco veces o más la densidad del agua, incluye algunos metales y metaloides del sistema periódico, de los cuales la principal característica es que son tóxicos a bajas concentraciones para seres vivos, por lo que su aumento en el medioambiente ha generado una problemática importante en distintos ámbitos.

A pesar de lo anterior, algunos de estos son esenciales para los organismos, por lo tanto deben ser consumidos en pequeñas cantidades para el correcto funcionamiento del metabolismo de plantas, animales y microorganismos, pero generando daño igualmente si su concentración es muy alta. Parte de este grupo son el manganeso, zinc, hierro, cobre, entre otros.

Por otra parte están los no esenciales, de los cuales no se conoce una ruta metabólica específica en ningún organismo. Si éstos son absorbidos, reemplazan moléculas importantes causando daño desde una mínima concentración, tan pequeña como 1 mgL^{-1} (Viñuela, 2015), parte de éstos son plomo, cadmio, mercurio, estroncio, entre otros.

Los metales pesados siempre han existido en el medioambiente, puesto que han formado parte de las rocas y por lo tanto, de suelos, o de procesos naturales como las erupciones volcánicas (Ali y col., 2019), sin embargo, actualmente han sufrido un aumento exponencial en el medioambiente por acción antropogénica con las industrias, minería, agricultura, entre otras.

1.1.2 Contaminación ambiental por metales pesados

El medioambiente y sus habitantes han sufrido distintos cambios a través de su historia, siendo el impacto antropogénico el que ha provocado mayor contaminación y con esto, alteración en la composición de suelo, agua y atmósfera. La rápida industrialización y urbanización han provocado la contaminación del medioambiente, en especial la liberación de metales pesados, acelerando las tasas de movilización y transporte de ellos desde 1940 (Ali y col., 2019).

Las fuentes naturales principales de metales pesados son la formación de rocas y suelos. En la formación de rocas por medio del magma, los sedimentos o la reorganización de minerales son liberados otros componentes en la ruptura de enlaces del proceso, entre los elementos liberados están los metales pesados. La formación de suelos como consecuencia de la edafización de la roca, ocurre por procesos de meteorización por acción de altas temperaturas, movimientos de agua y viento, hielo, etc. El resultado final es la formación de los suelos y sus horizontes, con una determinada composición de metales pesados, la cual varía de un área a otra. Estos elementos tienen como característica común que son proclives a concentrarse entre sí formando compuestos estables y por lo tanto, poco disponibles (Galán y Romero, 2008). La mayoría de ellos cumple que las concentraciones de fuentes naturales provenientes de suelos y rocas son poco significativas respecto a las provenientes de fuentes antropogénicas, existiendo excepciones como el arsénico, del que hay áreas en el mundo con alta concentración natural de este elemento, la cual es producto de una serie de condiciones ambientales, como alto pH, cuencas cerradas, planas y de poco flujo (Smedley, P.L., y Kinniburgh, D.G., 2002).

La población mundial en constante crecimiento ha obligado a aumentar también los recursos, lo que ha llevado a utilizar los suelos agrícolas de manera intensa para la producción de alimentos, incluyendo el uso constante de fertilizantes, pesticidas y enmiendas del suelo. Con el crecimiento de la población también ha aumentado el requerimiento de energía, se han eliminado más residuos contaminantes y la producción industrial ha ido en aumento, siendo la mayor industria la minería. Todos los procesos nombrados anteriormente liberan metales pesados al medioambiente, por lo tanto, han aumentado su concentración en suelo, agua y atmósfera, siendo las actividades agrícolas, generación de energía y las actividades industriales, principalmente explotación y extracción minera, las que más han aportado al aumento de estos componentes al ambiente (Galán y Romero, 2008).

Los metales pesados en el medio ambiente pueden permanecer ligados a otras partículas, formando complejos, formando sales, o también como iones disponibles para ser absorbidos por seres vivos o transportarse hacia otros medios. Su movilidad depende de cómo se encuentren en el medioambiente, de esta manera, existen estructuras con enlaces más fuertes o débiles, con más o menos dificultad para que estos elementos puedan romper su enlace y permanecer como iones disponibles.

Los metales pesados interactuando con las partículas del suelo pueden encontrarse de diferentes formas: componiendo material particulado, en películas líquidas alrededor de las partículas de suelo, adsorbidos o absorbidos por las partículas de suelo, disueltos en el agua intersticial o como fase sólida en los poros (Rulkens y col., 1995). La forma en que se encuentre el contaminante es relevante en su comportamiento, siendo unas especies más móviles que otras, por lo tanto, un análisis químico de todas las especies no sería representativo de la peligrosidad actual de los contaminantes, expresaría la

peligrosidad potencial de ellos. Por otra parte, la fracción asimilable es la medida de la peligrosidad real actual, es decir, la cantidad que se encuentra disponible para ser absorbido por los organismos. La movilidad de un metal depende de su forma química, pero también de los parámetros geoedáficos: pH, materia orgánica, contenido de carbonato (CO_3^{2-}), minerales de la arcilla, entre otros. Midiendo la fracción asimilable, es decir, los iones disponibles en la matriz acuosa para ser absorbidos por las raíces de las plantas.

Para la identificación de la peligrosidad de un contaminante químico en ambientes acuáticos se consideran tres rasgos característicos: persistencia, bioacumulación y toxicidad. Las sustancias tóxicas que son tanto persistentes como bioacumulativas son más peligrosas (DeForest y col., 2007), tal es el caso de los metales pesados: componentes tóxicos que son persistentes en el medioambiente y bioacumulativos en los seres vivos, por lo tanto se considera que su presencia es peligrosa.

Las especies metálicas tienden a persistir indefinidamente en el medioambiente y si son absorbidos, se bioacumulan en los tejidos vivos del organismo (U. Kumar, 2006). Los animales son capaces de absorber los metales pesados a través de su alimento o del ambiente que los rodea, así como las plantas los absorben por medio de sus raíces. De esta manera, los metales pesados pueden ingresar a la cadena alimenticia por distintas vías, aumentando progresivamente su concentración a través de los organismos que la componen y provocando que los seres vivos de niveles tróficos más altos corran riesgo de concentrar mayor cantidad de metales pesados. El proceso de biomagnificación, que es un aumento en la concentración de metales pesados a través de, al menos, dos niveles tróficos en una cadena alimenticia (Barwick y Maher, 2003), podría afectar

enormemente a los seres humanos debido a que es un organismo que se alimenta en distintos niveles de la cadena trófica.

Los metales pesados son elementos persistentes, es decir, que no se degradan fácilmente de forma natural, pero tampoco se tiene conocimiento de cómo conseguir su degradación de manera controlada (García y col., 2002). Los efectos negativos de estos elementos aumentarán si es mayor la persistencia en el medioambiente y también si es altamente dañino, es decir, la persistencia agrava los efectos negativos en el medioambiente y su biota y se considera de mayor peligrosidad al permanecer por mayor tiempo. La persistencia es un factor relevante, puesto que al no biodegradarse, puede dar lugar a que el elemento viaje a través de agua, viento u otro medio, sin alterarse, siendo el área de dispersión del contaminante más amplio por efecto de la persistencia.

El suelo, las aguas superficiales y subterráneas son sistemas estrechamente interconectados, por lo que los metales liberados en los suelos pueden afectar a matrices acuosas y viceversa (Bradl, 2005), en especial si se trata de elementos que persisten por largo tiempo, perdurando sin alteración a factores climáticos. Los suelos son sistemas complejos que naturalmente se descontaminan a sí mismos, ya que ocurren muchos tipos de reacciones: oxidación, reducción, hidrólisis, precipitación, quelación, etc; sin embargo, las aguas son una vía directa de absorción de contaminantes por los seres vivos.

Los metales pesados potencialmente tóxicos se deben mantener monitoreados constantemente en diferentes segmentos ambientales y en la biota residente. Existe un estudio en el que se menciona que se deben tomar medidas para minimizar el impacto de estos elementos en la salud humana y el medioambiente (Ali y col., 2019), sobre todo la fracción asimilable, que está disponible para ser absorbida por los seres vivos.

Los metales pesados pueden ser liberados por distintas fuentes, imprescindibles para el funcionamiento de la sociedad del siglo XXI, como diversas industrias, generación energética, pesticidas y fertilizantes, entre otros. Sumado a la bioacumulación de ellos en los organismos y la imposibilidad de degradarlos, la alta toxicidad y peligrosidad de que se encuentren en el medio ambiente, además de la posibilidad de que exista un aumento en la movilidad por medio del agua o del aire, forjan la necesidad de inmovilización de estos contaminantes.

La inmovilización de metales pesados es una técnica que se ha utilizado con éxito, pues alivia el riesgo de contaminación del agua subterránea, superficial y de suelos, además de disminuir la exposición y absorción de metales por seres vivos. Esta técnica ha sido probada utilizando muchos materiales, pero los más atractivos son los provenientes de residuos, puesto que se han observado resultados óptimos y se puede utilizar un material que anteriormente estaba destinado a ser desechado. En específico, esta técnica ha dado resultado con residuos orgánicos; sin embargo, se debe probar la eficiencia de los materiales para inmovilizar determinados contaminantes.

Es necesario disminuir emisiones, mantener controlada la cantidad de metales pesados existentes en el medioambiente, pero también ampliar las técnicas de remediación para quitar o inmovilizar estos contaminantes.

1.1.2.1 Contaminación por cobre, cadmio y plomo

Según la literatura, la movilidad de los metales pesados depende del pH del medio, en el caso del cobre y plomo las especies móviles se distribuyen a pH menores a 5 y para cadmio en pH menores a 7. Éstos pueden encontrarse en diferentes residuos, como lodos, fertilizantes, distintos desechos de procesos mineros y contaminación derivada de agricultura y ganadería.

Cobre, cadmio y plomo son parte de los 10 elementos traza movilizados por actividad humana en proporciones que exceden en gran medida los procesos geológicos (Novotny, 1995), teniendo presente que estos tres elementos se presentan en cantidades bajas naturalmente, desde suelos heredados de la roca madre, es decir, han aumentado su concentración enormemente por la actividad humana. Se encuentran en la lista de metales y metaloides más peligrosos para el medioambiente en general y están incluidos en los más comunes que se pueden encontrar en el medioambiente (Ali y col., 2019), además de que la Agencia Protección Ambiental Norteamericana (EPA) los incluye como contaminantes prioritarios en los suelos.

Estos tres metales en suelos tienen estado de oxidación (II) principalmente, siendo móviles en ambientes ácidos (Zúñiga, 1999), además, plomo con cadmio presentan sinergismo entre sí (Kabata-Pendias, 1995). Por otra parte se ha comprobado que cadmio y plomo son los metales que más se acumularon en branquias, hígado y riñón en la especie carpa común (Vinodhini y Narayanan, 2008).

1.1.2.1.1 Contaminación por cobre

El cobre es un metal ampliamente explotado en minería, se encuentra como residuo en actividades industriales: extracción, metalurgia, aleaciones y aceros, galvanoplastia y también en la agricultura y ganadería (Caviedes Rubio y col., 2016).

En suelos el cobre se encuentra ligado a minerales sulfurosos simples y complejos, que son fácilmente solubles a procesos de intemperismo en ambientes ácidos. Este metal interactúa químicamente con compuestos minerales y orgánicos del suelo y su forma de mayor movilidad es el estado de oxidación (II), aunque es uno de los metales menos móviles en suelos, se encuentra a menudo gran cantidad de él disuelto (Zúñiga, 1999) ya que es un metal ampliamente explotado en minería, una porción del total que se extrae es liberado al medioambiente en su forma más disponible.

Respecto a su toxicidad, concentraciones altas de cobre por un tiempo prolongado podría provocar entre otros efectos daño hepático, alteración del sistema nervioso y cardíaco e infertilidad (Londoño-Franco y col., 2016).

La distribución de especies de Cu en función del pH se representa en la Figura 1.

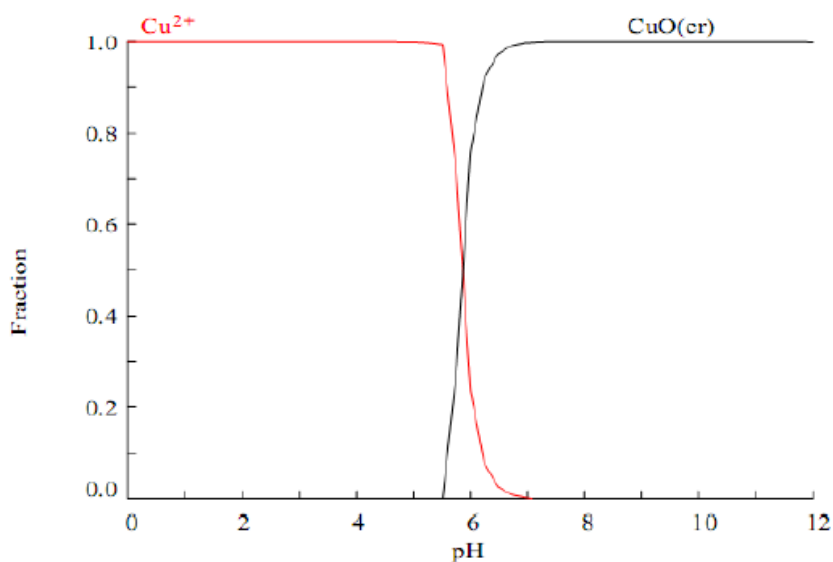


Figura 1. Diagrama de distribución de especies de cobre según pH

1.1.2.1.2 Contaminación por cadmio

El cadmio es encontrado en residuos de la industria del mismo metal, en el humo del tabaco y como subproducto de la fundición y refinado de minerales de zinc (Londoño-Franco y col., 2016).

En ambientes naturales este metal se encuentra en estado de oxidación (II) y los factores que controlan su movilidad en suelos son el pH y el potencial redox. Tiene una alta afinidad con la materia orgánica de suelos, oxi-hidróxidos de hierro, alofán y imogolita, no así con las arcillas (Zúñiga, 1999).

La ingesta constante y prolongada de cadmio podría provocar diversos daños a los organismos, interviniendo en el funcionamiento de pulmones, sistema óseo o estómago. Sin embargo, los efectos más graves pueden ser teratogénicos, carcinógenos, mutagénicos (Degraeve, 1981) y daño renal a bajas concentraciones (Järup y col., 2000).

La distribución de especies de Cd en función del pH se representa en la Figura 2.

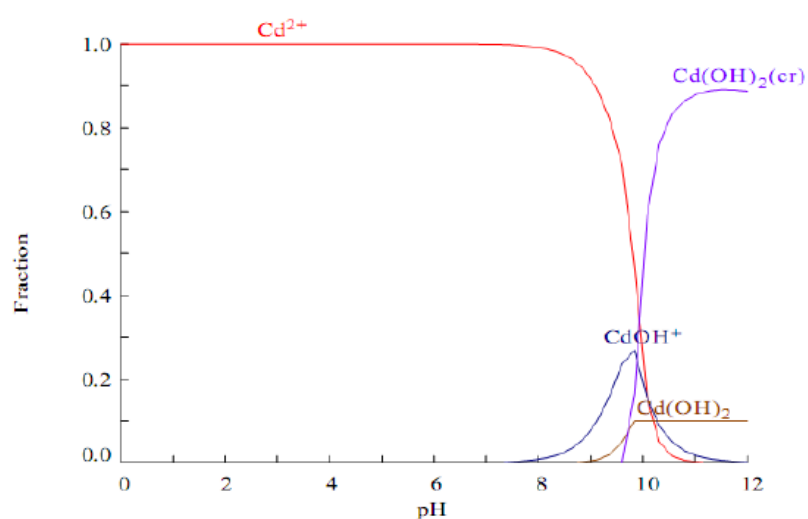


Figura 2. Diagrama de distribución de especies de cadmio en función del pH

1.1.2.1.3 Contaminación por plomo

El plomo está presente en desechos mineros, aleaciones, pinturas y pigmentos, baterías, agricultura y ganadería (Caviedes Rubio y col., 2016). Es un elemento peligroso porque altera el equilibrio químico en el ecosistema, en ambiente acuoso puede alterar las características físicas, químicas y biológicas (Emongor, 2007).

Este metal forma sales, óxidos y compuestos organometálicos (Goodman y col., 2011), en suelos se encuentra principalmente en estado de oxidación (II) y no es esencial para las plantas, las que pueden absorberlo por las raíces, almacenándolo en las paredes celulares y pudiendo mobilizarse a través de la planta bajo ciertas condiciones (Zúñiga, 1999).

En seres humanos la exposición a plomo tiene diversos efectos en el organismo, el principal depósito de este metal es el sistema óseo por su semejanza con el calcio, pero también puede provocar teratogenicidad, inhibición de formación de hemoglobina, enfermedades renales y esterilidad (Londoño-Franco y col., 2016).

La distribución de especies de plomo en función del pH se representa en la Figura 3.

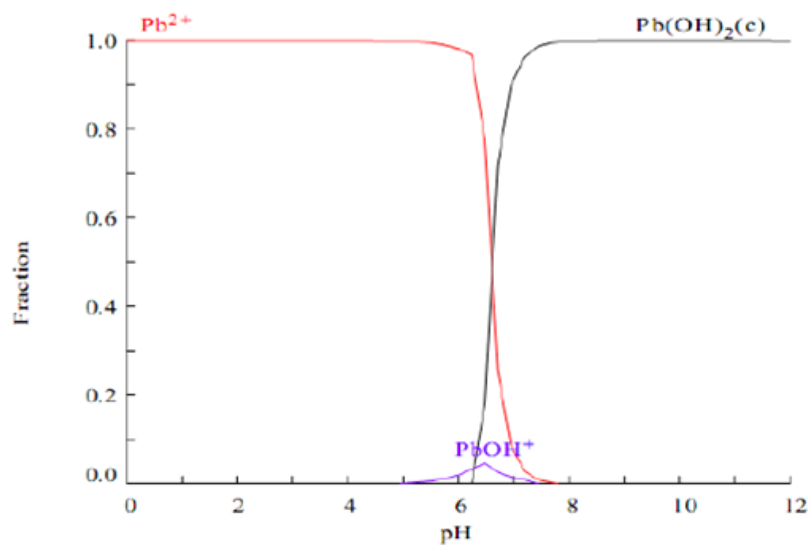


Figura 3. Diagrama de distribución de especies de plomo según pH

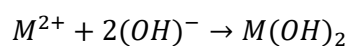
1.1.3 Técnicas de remoción de metales pesados en disolución

Las técnicas de extracción son aquellas que sus operaciones tienen por objetivo reducir la toxicidad, movilidad o concentración del contaminante presente, alterando la composición de la sustancia o del medio, a través de acciones químicas, físicas o biológicas. Es importante comprender los mecanismos que existen para eliminar metales pesados en disolución, los cuales se encuentran en constante investigación. Los tratamientos para eliminar metales pesados en disolución se clasifican en convencionales y no convencionales, siendo los siguientes los más utilizados recientemente (Zamora-Ledezma y col., 2021).

1.1.3.1 Tratamientos convencionales

1.1.3.1.1 Precipitación química

Se usa principalmente en industrias como la galvanoplastia y la producción de papel. Los precipitantes químicos como el alumbre, la cal o algunos polímeros reaccionan con los metales pesados presentes en aguas residuales, formando un precipitado insoluble (Azimi y col., 2017), eliminando metales fácilmente mediante la siguiente reacción.



Donde M^{2+} es el ión metálico, OH^{-} el precipitante y $M(OH)_2$ el hidróxido metálico formado.

A pesar de que este tratamiento es simple, genera una gran cantidad de lodos tóxicos que requieren un tratamiento adicional para reducir los metales a un nivel aceptable para la descarga. Otras de las problemáticas a solucionar son: la precipitación lenta de los metales, la mala sedimentación de ellos y los impactos ambientales a largo plazo de este tratamiento.

1.1.3.1.2 Coagulación/Floculación

Es un método fisicoquímico que actúa en dos etapas. En la primera etapa, un coagulante agregado al agua estimula la coalescencia del precipitado coloidal formado inicialmente en pequeños agregados conocidos como flóculos (Teh y col., 2016) y en la segunda etapa, los flóculos se aglomeran suavemente, se asientan y luego se eliminan como lodos. A pesar de que es un tratamiento de bajo costo y simple, no existe remoción completa de metales pesados y se genera gran cantidad de lodos.

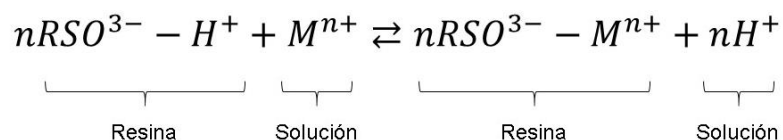
1.1.3.1.3 Tecnología de membrana

Este método se basa en la utilización de membranas para quitar metales pesados, siendo una membrana una barrera que permite el paso de un conjunto seleccionado de compuestos mientras bloquea el paso de otros. Factores como el tamaño y distribución de los poros, la carga superficial, el grado de hidrofiliidad, el flujo de la disolución y la presencia de grupos funcionales, deben ser considerados porque afectan significativamente el desempeño de remoción de una membrana (Abdullah y col., 2019). Se caracteriza por ser un método efectivo y sin necesidad de agregar compuestos que luego son desechados, sin embargo, la membrana tiene una vida útil definida, la que luego debe ser desechada, generando contaminación.

1.1.3.1.4 Intercambio iónico

Se basa en un intercambio iónico reversible entre las fases sólida y líquida. En particular, una sustancia insoluble elimina los iones de una disolución electrolítica y libera otros iones de carga similar en una cantidad químicamente equivalente (Kurniawan y col., 2006). En el caso de metales pesados, después de separar la resina cargada, los metales más concentrados se recuperan por elución con reactivos adecuados.

El intercambio iónico puede ser descrito por la siguiente ecuación.



Este método es altamente eficiente y tiene una cinética rápida, sin embargo, no es selectivo, es útil sólo para bajas concentraciones de metales y tiene un alto costo operativo.

1.1.3.1.5 Tecnologías electroquímicas

Estos métodos utilizan reacciones anódicas y catódicas en una celda electroquímica (Vardhan y col., 2019) en cuyo proceso es posible recuperar metales en su estado elemental (Fu y Wang, 2011). Los tratamientos más utilizados son electrodeposición, electrocoagulación y electroflotación (Maarof y col., 2017).

- Electrodeposición: Este método utiliza el proceso de reducción catódica, en el cual la corriente eléctrica se utiliza para reducir los cationes que se encuentran en disolución. Esta reacción tiene lugar en el cátodo y los cationes al ser reducidos precipitan sobre él, creando una capa fina. El equipo utilizado es simple y de bajo costo.

- Electrocoagulación: Los metales en su forma iónica reaccionan con el anión en el efluente y el coagulante se genera por oxidación electrolítica. La reacción catódica simultánea permite la eliminación de contaminantes, ya sea por deposición sobre el cátodo o por flotación (Gunatilake, 2015). Es un tratamiento fácil de operar, no requiere productos químicos y la producción de lodos es reducida.

- Electroflotación: Se basa en la separación sólido-líquido que permite que los metales suban a la superficie del agua a través de pequeñas burbujas de oxígeno e hidrógeno, producto de la reacción de electrólisis del agua. Las burbujas resultantes mueven hacia la superficie del líquido los contaminantes, donde se quita la espuma periódicamente (Vardhan y col., 2019).

Las técnicas electroquímicas son sencillas, respetuosas con el medio ambiente y versátiles. Sin embargo, es costoso e ineficaz cuando las concentraciones de iones metálicos en soluciones acuosas son bajas.

1.1.3.2 Tratamientos no convencionales

1.1.3.2.1 Pila de combustible microbiana

Utiliza materia orgánica presente en las aguas residuales para producir electricidad a través de biocatalizadores como los microbios. En las pilas de combustible microbiana, los microorganismos producen protones y electrones en la celda del ánodo (anaeróbica), que transfiere los protones a través de una membrana de intercambio de protones y los electrones son transferidos a través del circuito externo a la celda del cátodo (aeróbica). En el cátodo, el oxígeno cierra el circuito y se reduce a agua debido a su alto potencial redox (Jayakumar y col., 2020), además, los iones metálicos se combinan con los protones y se reducen en su superficie (Mathuriya y Yakhmi, 2014). Este método mejora efectivamente la biodegradación de la materia orgánica, generan electricidad y proporcionan un enfoque alternativo para remediar de manera eficiente la contaminación de múltiples metales pesados con recuperación simultánea de bioenergía (Wu y col., 2020).

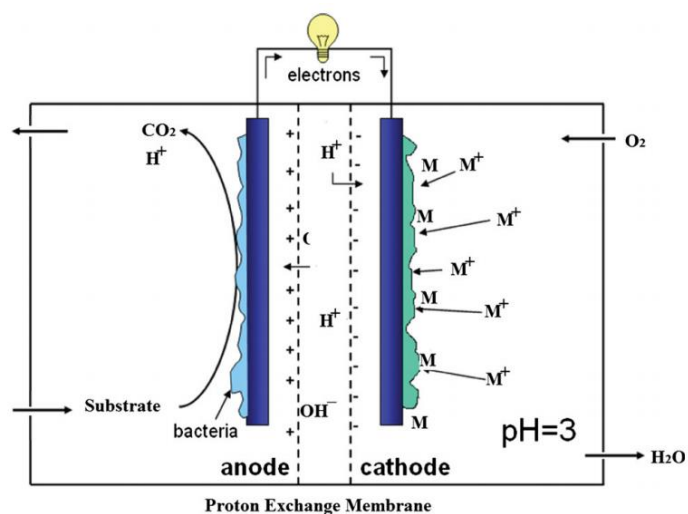
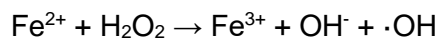


Figura 4. Pila de combustible microbiana, donde 'M' es el ión metálico. Extraída de Mathuriya y Yakhmi, 2014

1.1.3.2.2 Reacción tipo Fenton

La reacción de Fenton es un proceso de oxidación avanzado y que se produce de forma natural. Se ha desarrollado en las últimas décadas de manera artificial para la degradación de varios contaminantes. Se generan radicales hidroxilo a partir de una disolución mixta de H₂O₂ e iones ferrosos, éstos tienen propiedades oxidantes que permiten que el proceso sea eficiente en variados compuestos orgánicos que cambian a formas inorgánicas. La reacción de Fenton general se describe en la siguiente ecuación, que se basa en la primera reacción propuesta por el mecanismo de Haber-Weiss (Farinelli y col., 2020).



En esta reacción, los cationes de hierro solubles interactúan con H₂O₂ para generar $\cdot\text{OH}$, que permite la degradación de complejos de materia orgánica metálica. Los iones de hierro actúan como catalizadores reduciéndose y luego regenerándose, no así el

peróxido de hidrógeno, que se consume constantemente para producir radicales hidroxilo, potente oxidante no selectivo, que ataca la materia orgánica, sustancias poliméricas y otros componentes de aguas residuales donde se adsorben metales pesados. De esta manera, es posible liberar metales pesados adsorbidos fuertemente, para luego, en otro proceso, ser extraídos de la disolución. Por lo tanto, la reacción de Fenton por sí sola ha demostrado no ser suficiente para el tratamiento de aguas residuales, pero combinándolo con otros métodos se ha encontrado que es efectivo, por ejemplo, se investigó la biolixiviación en combinación con las reacciones de Fenton para el tratamiento de lodos en términos de eliminación de metales pesados. El proceso combinado condujo a mejoras muy importantes en la deshidratación de lodos y en la eliminación de metales pesados (Fontmorin y Sillanpää, 2015). Las desventajas de este tratamiento son que funciona dentro de un rango de pH estrecho, se generan cantidades considerables de residuos de hierro, y además tiene altos costos operativos y baja capacidad de tratamiento de volumen de agua. Por lo tanto, este método requiere más investigación para mejorar el proceso y optimizarlo, y así reducir cargas económicas (Zhu y col., 2019).

1.1.3.2.3 Nanotecnología

Los tratamientos basados en nanotecnología utilizan nanomateriales, que han ganado especial atención en las últimas décadas debido a sus altas relaciones superficie-volumen y propiedades electrónicas, ópticas y magnéticas únicas (Gehrke y col., 2015). La nanofiltración se encuentra entre los procesos de nanotecnología más utilizados para la eliminación de metales pesados. Los sistemas basados en nanofibras de alúmina son muy eficientes para eliminar metales pesados disueltos mediante quimisorción. Además, las estructuras de baja dimensión como el nanocarbono, óxidos de uno o varios metales,

óxidos no metálicos, nanopartículas magnéticas y nanoarcillas son las más utilizadas para la purificación, desinfección y eliminación de metales pesados del agua (Borji y col., 2020). Todas estas nanoestructuras exhiben áreas de superficie grandes y altamente reactivas, y muchas de ellas son abundantes en la naturaleza o tienen procesos de síntesis de bajo costo. Del mismo modo, para el tratamiento de aguas residuales se han utilizado nanoconjuntos, nanoplacas, microesferas con nanohojas y nanobarras de ZnO jerárquicas. Sin embargo, la escasa información sobre la toxicidad, los efectos ambientales y para la salud de los nanomateriales, podría llegar a ser considerable impidiendo su plena explotación (Wołowiec y col., 2019).

1.1.3.2.4 Fitorremediación

Es una de las técnicas más utilizadas para eliminar la contaminación por metales pesados en ecosistemas o ambientes. Utiliza especies vegetales crudas o genéticamente modificadas para minimizar los efectos tóxicos de los contaminantes (Devi y Kumar, 2020).

La fitorremediación es respetuosa con el medio ambiente, puede operar a gran escala, tiene bajos costos de instalación y mantenimiento y contribuye a la conservación del suelo y la estructura del ecosistema, la prevención de la erosión y la lixiviación de metales. La posibilidad de la fitominería, que es la recuperación de metales bioacumulados también es una de sus ventajas. Sin embargo, la eficiencia del método depende del crecimiento y desarrollo de las especies de plantas, por lo que podría ser lento y podría fallar si el ejemplar no se desarrolla como se prevé, muere o sucede otro tipo de adversidad. Es un proceso lento, de baja eficiencia y genera residuo vegetal contaminado difícil de tratar.

1.1.3.2.5 Adsorción

La adsorción es uno de los mejores métodos para eliminar una amplia variedad de contaminantes del agua, incluidos los metales pesados. Entre sus ventajas se puede destacar una alta capacidad de remoción, consumo energético y requisitos técnicos para la operación relativamente bajos, y la posibilidad de evitar contaminación secundaria importante (Burakov y col., 2018). Los adsorbentes deben tener una serie de propiedades deseables, como una gran superficie específica, alta resistencia mecánica, buena estabilidad térmica, morfología controlable, naturaleza y procesamiento respetuosos con el medio ambiente. Esto debería traducirse en un alto rendimiento, dado por una alta capacidad y eficiencia de adsorción, selectividad, bajo costo y reutilización. Por otra parte, podrían existir problemas con el método: la ejecución del proceso de desorción de los contaminantes para reutilizar el material adsorbente, o la cantidad de desechos de material adsorbente contaminado si no fuera posible la desorción. El carbón activado, los materiales a base de polímeros, los biomateriales, los materiales magnéticos, los residuos agrícolas e industriales son algunos de los adsorbentes más utilizados.

1.2 Antecedentes específicos

1.2.1 Materiales adsorbentes de metales pesados en disolución

1.2.1.1 De origen polimérico

Este material tiene una alta estabilidad, son fácilmente procesables y generalmente se comportan enlazándose de manera específica a ciertos contaminantes. Los polímeros son maleables puesto que su estructura se puede adaptar para mejorar las propiedades de adsorción (Alaba y col., 2018). Sin embargo, existen polímeros que han provocado contaminación, por lo que deben ser utilizados los que son biodegradables, biocompatibles y no tóxicos.

De esta manera, los biopolímeros emergen entre las alternativas de remediación, siendo algunos polímeros naturales la lignina, alginato, quitosano, seda y celulosa. Esta última es el polímero natural más abundante y disponible, mostrando variedad de propiedades fisicoquímicas y biológicas, con las cuales cumple las expectativas de un agente adecuado para la remediación del agua (Abiazem y col., 2019).

1.2.1.2 De características magnéticas

Las partículas magnéticas son útiles y eficientes, ya que pueden separarse fácilmente de una disolución acuosa. Se ha estudiado la eliminación de contaminantes del agua usando distintas partículas magnéticas como las nanopartículas y los compuestos (Ali y col., 2019), siendo algunos ejemplos de ellas el hierro cero valente, óxidos de hierro (como la hematita), magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y ferrita espinela.

Estas tienen gran superficie específica, gran cantidad de sitios activos y alta carga superficial, son fáciles de sintetizar, no son tóxicas y son económicas (Maksoud y col., 2020), se pueden sintetizar por métodos sostenibles (B. Kumar y col., 2016) y utilizando

precursores naturales en el caso de la ilmenita (Lagos y col., 2021). Sin embargo, pueden generar contaminación secundaria (Mehta y col., 2015)

1.2.1.3 Residuos industriales

Este material se caracteriza por ser de bajo costo, ampliamente disponible y tiene alto rendimiento, los más conocidos son los lodos, los desechos de hornos, polvos de combustión, cenizas, lignina y lodo rojo (Ahmed y Ahmaruzzaman, 2016). Sin embargo, tiene un alto costo de procesamiento previo a ser utilizado como adsorbente y aún se encuentra en investigación, por lo que no es apto para uso industrial.

1.2.1.4 Residuos agrícolas

Los residuos agrícolas están compuestos principalmente de hemicelulosa, celulosa, lignina y almidón, biopolímeros que presentan gran capacidad de adsorción y poseen gran variedad de grupos funcionales que permiten la complejación de metales (Sud y col., 2008) y además, se pueden modificar fácilmente para mejorar su capacidad de adsorción (Castro y col., 2021).

Se caracterizan por ser menos costosos, altamente eficientes, minimizan los lodos químicos o biológicos respecto a técnicas convencionales (Ghasemi y col., 2014). No obstante, se ha informado que la biomasa cruda está asociada con el riesgo de contaminación con compuestos orgánicos extraíbles al ser inestable a temperaturas extremas (Kumar y col., 2011).

1.2.1.5 Carbonizados de residuos y carbón activado

El carbón activado es el adsorbente más utilizado, más recientemente se ha obtenido a partir de los procesos de pirolisis y carbonización de una amplia gama de materiales que contienen carbono. Si no es carbón comercial, su costo se reduce y puede ser utilizado

un material de desecho. Sus propiedades de gran tamaño de poros, la química de superficie y que sea modificable fácilmente conlleva que sea muy utilizado y estudiado.

Se han estudiado distintas materias primas, parámetros de procesamiento y condiciones de remoción, para reducir costos, aumentar la capacidad de adsorción, desarrollar proceso de activación amigable con el medioambiente, mejorar la vida operativa de los residuos (Ao y col., 2018).

1.2.2 Técnicas termoquímicas para obtener material adsorbente

La termoquímica puede ser utilizada para transformar una biomasa, en ocasiones residual, con el fin de generar otro material con alto contenido de carbono que puede ser utilizado para distintos fines. El proceso de transformación termoquímica consiste en aumentar la temperatura de la muestra en un medio que contenga escaso oxígeno, con la finalidad de aumentar el porcentaje de carbono, lo que proporciona al material final potenciales usos: combustible, enmienda de suelo o inmovilización de contaminantes, entre otros. Existen diferentes tipos de transformaciones, lo cual depende de ciertos parámetros importantes que pueden ser manejados durante el proceso, como la temperatura máxima de reacción, el tiempo de residencia de la biomasa, la velocidad de calentamiento, el tipo de reactor, el medio donde ocurre la reacción, entre otros, obteniendo productos finales sólidos y/o líquidos y/o gaseosos. Sin embargo, todos los procesos requieren que ocurra la descomposición térmica de materia orgánica en ausencia de oxígeno o en baja presencia de este gas (Abenza, 2012).

Los usos más conocidos de los materiales tratados es el de combustible sólido, líquido o gas. Sin embargo, también se ha utilizado como enmienda de suelos, para secuestrar carbono atmosférico y como adsorbente (Kambo y Dutta, 2015).

Los tratamientos termoquímicos más utilizados varían respecto a la temperatura máxima de reacción (Klug, 2012) y el tiempo de reacción, cuyos valores son expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1. Procesos de transformación termoquímica

Proceso	Rango Temperatura (°C)	Tiempo de residencia
Pirolisis rápida	[300,650]	Segundos
Pirolisis lenta	[300,650]	Minutos a 2 horas
Torrefacción seca	[200,300]	30 minutos a 2 horas
Carbonización hidrotermal	[180,260]	5 minutos a 2 horas
Gasificación	[600,1200]	10 a 20 segundos

También es importante mencionar que los productos finales de todos estos procesos varían respecto al balance de masa. Así, en la gasificación se obtiene principalmente gas, en la carbonización rápida se obtiene producto líquido. Por otra parte, en el proceso de carbonización lenta, en torrefacción seca y en carbonización hidrotermal se obtiene un buen rendimiento de sólido.

Uno de los productos obtenidos a partir de un proceso de transformación termoquímica y que tiene distintos usos importantes, estudiados a través de los años es el biocarbón, sólido obtenido por medio de pirolisis. El resultado de este proceso es un grano fino y poroso que según Lehmann (2017) puede ser usado como enmienda de suelos y para secuestro de carbono, usos totalmente distintos a otros materiales como el carbón vegetal. Sin embargo, las propiedades del biocarbón dependen de la materia prima que

se utiliza y de las condiciones del proceso de transformación termoquímica (Weber y Quicker, 2018), las cuales deben ser analizadas en cada caso para conocer sus posibles usos (International Biochar Initiative, 2018). Un ejemplo de utilización como enmienda de suelo es la investigación realizada con avena forrajera, en la cual se observó un aumento en la altura de la planta y en la cantidad de materia verde en aproximadamente un 70% cuando se agregó biocarbón sumado al fertilizante convencional (Concilco Alberto y col., 2018). Por otra parte, (Chan y col., 2008) observó un aumento en el rendimiento utilizando un biocarbón de origen animal, siendo el material pirolizado a 450°C y no el más alto, pirolizado a 550°C, el que tiene mayor rendimiento en cosechas de rábano, se observaron también diferencias en la biología del suelo atribuibles al material inicial que fue transformado en biocarbón y las condiciones de pirolisis.

Un nuevo proceso de transformación termoquímica se ha estudiado recientemente con la finalidad de saber sus propiedades y beneficios como combustible, enmienda y/o material adsorbente. Por medio de la carbonización hidrotermal es posible crear un material carbonoso, pero con propiedades distintas al material proveniente de pirolisis. Estos dos materiales difieren en los parámetros del proceso de transformación y en el medio de reacción: el primero se encuentra en un medio acuoso y aireado con nitrógeno gaseoso, por otra parte, el biocarbon de pirolisis es creado en una atmósfera inerte y seca, lo que induce que las reacciones durante el proceso difieran en los mecanismos y por lo tanto en el producto final.

A pesar de que el biocarbón ha sido ampliamente investigado y utilizado, el proceso de pirolisis tiene limitaciones. Libera gases nocivos a la atmósfera (CO₂, CH₄, hidrocarburos aromáticos policíclicos) (Di Blasi y col., 1999), emisiones de alta dificultad de control, que requieren equipos modernos y complejos. Además de ello, el biocarbón puede

provocar autoignición durante su almacenamiento o transporte producto de reacciones químicas (Zhao y col., 2014). Por otra parte, el material producido a partir de carbonización hidrotermal puede ser una alternativa potencial al biocarbón de pirolisis y al carbón vegetal.

1.2.3 Carbonización hidrotermal

Es un proceso termoquímico, usado para la conversión de materia prima orgánica en un producto sólido rico en carbono. Se lleva a cabo sumergiendo la materia prima en agua y aumentando la temperatura en un sistema confinado bajo presión, generalmente autógena a la presión de vapor de saturación de agua subcrítica (Libra y col., 2011), es decir, que se encuentra en una temperatura superior al punto de ebullición (100°C), pero menor al punto crítico (374°C) y presiones menores a 100 atmósferas (Sánchez y col., 2012).

Los usos finales de los materiales tratados con un proceso termoquímico son variados, pero todas utilizan la propiedad más importante, que es poseer un alto porcentaje de carbono. Uno de los más utilizados es el de combustible, sólido como reemplazante del carbón vegetal, o líquido como bioaceite. Sin embargo, productos como el biocarbón también se han utilizado como enmienda de suelos, secuestro de carbono o adsorbente.

Del proceso de carbonización hidrotermal se obtiene una suspensión de un material sólido en un líquido, ambos constituidos por una mezcla de compuestos orgánicos provenientes de la descomposición de la materia prima. Para separar los productos es necesario deshidratar mecánicamente el sólido, filtrar y secar en la estufa, pudiendo analizar y utilizar por separado ambos componentes.

Los factores que influyen en el proceso de carbonización hidrotermal son el tiempo de reacción, el tipo de materia prima y la temperatura máxima de reacción, siendo este último factor el más importante puesto que controla las reacciones que ocurren en el proceso (Kambo y Dutta, 2014).

Como las reacciones en el proceso de carbonización hidrotermal ocurren en un reactor sellado, es complejo conocer todo el mecanismo involucrado (Kambo y Dutta, 2015). Se han propuesto modelos que explican la caracterización fisicoquímica de los productos, el más reciente y viable dice que usando como material inicial glucosa, aproximadamente 60% de los átomos de carbono en el material final están reticulados a través de grupos de átomos de carbono sp^2 y sp^3 (Baccile y col., 2009). En un estudio realizado a la morfología de las partículas de celulosa tratadas por carbonización hidrotermal en microondas, se encontró que se formaron microesferas agregadas de aproximadamente 2 micrómetros de diámetro (Guiotoku y col., 2012). Por otra parte, se sabe que la presencia de ácido acético, proveniente de reacciones de la materia prima, actúa como catalizador de las reacciones, además de solubilizar y lixiviar los elementos inorgánicos presentes en el material inicial, reduciendo la cantidad de cenizas presentes en el producto sólido, por lo tanto, el tratamiento de carbonización hidrotermal disminuye las cenizas del material final por ser disueltas en la fracción líquida (Liu y Balasubramanian, 2014).

Debido a la presencia de agua subcrítica, el mecanismo de reacción inicia con la reacción de hidrólisis de las biomacromoléculas, que resulta en la formación de oligosacáridos, hexosas, pentosas y fragmentos de lignina (Libra y col., 2011). Estos compuestos intermedios se someten además a una combinación simultánea de reacciones que incluyen deshidratación, condensación, despolimerización, entre otras,

lo que da como resultado el crecimiento de nanopartículas carbonosas de forma esférica de 0,5 a 5 micrómetros (Sevilla y Fuertes, 2009).

El material obtenido por este proceso tiene ventajas importantes sobre otros materiales: no genera grandes cantidades de gases nocivos a la atmósfera por realizarse en medio acuoso, se pueden utilizar materias primas más diversas puesto que no es relevante la humedad que contenga y el material final no contiene un porcentaje significativo de cenizas que contienen elementos peligrosos. Sumado a esto, existen muy pocos estudios del material proveniente de carbonización hidrotermal respecto a remediación de suelos o como adsorbente.

1.2.4 Coronta de maíz como materia prima

La coronta de maíz es un material interesante, puesto que su composición es 45% celulosa, 33,6% hemicelulosa y 15,8% lignina (Córdoba y col., 2013), lo que suma casi el 95% de su composición total y se sabe además que la planta de maíz tiene propiedades adsorbentes debido a su porosidad y grupos funcionales (Zheng y col., 2010). En condiciones subcríticas la degradación de la celulosa y la hemicelulosa ocurre a 160°C y 180°C respectivamente, pero la lignina permanece estable hasta cerca del punto crítico del agua, por lo que se espera que la mayor parte del material inicial sea modificado termoquímicamente por medio de carbonización hidrotermal.

Se ha dado distintos usos a la coronta de maíz: forraje para rumiantes, soporte para disminuir la erosión de la tierra, entre otros, sin embargo, debido a sus propiedades adsorbentes podría tener otros usos que no han sido estudiados. Se ha utilizado como adsorbente, pero podría generar contaminación por lixiviación de contaminantes orgánicos debido a la presencia de compuestos orgánicos extraíbles (S. Kumar y col., 2011).

El maíz es el cereal con mayor volumen de producción en el mundo, superando al trigo y al arroz (Food and Agriculture Organization, 2016). La producción mundial de maíz durante el año 2019 fue cerca de 1.400 millones de toneladas (Food and Agriculture Organization, 2019). Si por cada tonelada de maíz se generan 170 kilogramos de coronta, mundialmente se obtendría aproximadamente 238 millones de toneladas de coronta de maíz.

Además, se ha encontrado que la planta de maíz, sus tallos y coronta fueron usados como adsorbentes para quitar plomo de efluentes industriales óptimamente y encontrando además que el pH tiene un efecto sobre la capacidad de adsorción (García-Rosales y Colín-Cruz, 2010; Opeolu, 2009).

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Efectuar la carbonización hidrotermal de coronta de maíz y evaluar los materiales obtenidos según la adsorción de cobre (II), cadmio (II) y plomo (II) en disoluciones estándar, comparando con carbón activado comercial.

1.3.2 Objetivos específicos

- Realizar el proceso de carbonización hidrotermal de tres fragmentos distintos de coronta de maíz y seleccionar uno de ellos según el contenido de plomo (II) en disolución acuosa que adsorbe cada uno.
- Caracterizar los materiales coronta de maíz, carbonizado de coronta de maíz y carbón activado comercial.
- Establecer condiciones para la adsorción de cobre (II), cadmio (II) y plomo (II) en disolución acuosa, según los siguientes parámetros: pH, masa y tiempo de contacto en coronta carbonizada y carbón activado.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos

- Agua destilada y mili-Q
- Nitrato de plomo
- Nitrato de cobre tetrahidratado
- Nitrato de cadmio trihidratado
- Ácido clorhídrico concentrado 37%
- Hidróxido de sodio 99% pureza
- Soluciones estándar de plomo, cadmio y cobre (Certipur Merck)
- Gas nitrógeno 99% pureza
- Carbón activado Merck
- Disolución buffer de pH 7,0
- Ácido nítrico concentrado 65%
- Peróxido de hidrógeno 30%

2.2 Equipamientos

- Tamices (2000 μm , 1000 μm , 500 μm y 250 μm)
- Vasos para microondas
- Matraces de aforo de 25 mL, 10 mL, 250 mL, 500 mL
- Tubos de centrifuga 50 mL y 15 mL
- Micropipeta y puntas
- Jeringas y filtros de tamaño de poro 0,22 μm
- Bomba de vacío
- Matraz kitasato
- Papel filtro
- Cápsulas Petri
- Balanza analítica Radwang ASR2
- Espátulas metálicas
- Mortero
- Tamizadora Retsch Gmbtt AS200
- Estufa
- Horno microondas Milestone Ethos 1
- Espectrofotómetro Perkin Elmer 2000dv
- Centrifuga
- pH metro

2.3 Procedimientos

2.3.1 Obtención materia prima, tratamiento en planta y análisis preliminares

El material inicial se obtuvo desde la planta de la empresa Agricob ubicada en San Francisco de Mostazal, Región del Libertador General Bernardo O'Higgins, cuya producción de arena sanitaria y material absorbente se realiza con coronta de maíz obtenida a partir de otras empresas, que cosechan choclos y/o maíz, y dejan como residuo la coronta.

El material obtenido para este trabajo fue parte del primer proceso productivo de la planta, el cual consistía en triturar las corontas, aplicar temperatura con la finalidad de quitar la humedad, moler y separar el material por densidad, consiguiendo tres materiales de distintas secciones de la coronta.

Tabla 2. Materiales obtenidos desde la planta Agricob.

Muestra	Sección coronta	Descripción
M1	Interna	Consistencia dura y de mayor densidad, tiene propiedades abrasivas, en la planta es usado para pulir.
M2	Externa	Consistencia blanda y de menor densidad, material más cercano a los granos. Usada en la planta como materia prima de arena de gato.
M3	Interna + Externa	Harina de coronta, menor tamaño de partícula, usada como absorbente de líquidos.

2.3.1.1 Estudio granulométrico

Se utilizó tamices de los tamaños mostrados en la siguiente tabla y una tamizadora Retsch GmbH AS200. Se añadió 100 gramos de material en la tamizadora, utilizando una amplitud de 70 % por 10 minutos.

Tabla 3. Tamaño de los tamices utilizados

	Tamiz	Rango tamaño (μm)
1	2000	Mayor a 2000
2	1000	1000 – 2000
3	500	500 – 1000
4	250	250 – 500
5	-	0 – 250

Pasado el tiempo, se sacó el material retenido en los tamices y se masó cada uno de ellos para obtener el porcentaje de los rangos de tamaños. Se escogió el de mayor porcentaje para ser utilizado. Este procedimiento se realizó para las tres muestras de coronta de maíz.

Luego, se tamizó reiteradamente, utilizando el procedimiento anterior, hasta obtener aproximadamente 1 kg de cada material del tamaño elegido.

2.3.1.2 Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico de cada muestra inicial de coronta de maíz, siguiendo el procedimiento descrito por Bottom (2008).

2.3.1.3 Determinación contenido de cobre, cadmio y plomo inicial

Para determinar el contenido inicial de cobre, cadmio y plomo de las tres muestras de coronta de maíz se realizó una digestión ácida de los materiales y luego se midió los contenidos de las muestras mediante espectroscopia de emisión óptica acoplado a plasma (ICP-OES).

2.3.1.3.1 Digestión ácida

Previo a realizar la digestión ácida fue necesario lavar los vasos para microondas de manera rigurosa, lavándolos primero con detergente de laboratorio, luego se dejó reposar con ácido nítrico Merck diluido al 10% para quitar cualquier impureza que se encuentre adherida a las paredes. Se lavó con agua mili-Q y se secó en la estufa. Se siguió el mismo procedimiento para el lavado de matraces de aforo.

Se masó 0,5 gramos de muestra por duplicado, se agregó 7 mL de ácido nítrico concentrado (65%) y 1 mL de peróxido de hidrógeno al 30% a cada muestra a un matraz de aforo de 25 mL, aforando con agua mili-Q. Luego se traspasó las muestras a envases plásticos debidamente rotulados y se digirió en horno microondas (marca Milestone, modelo Ethos 1). El programa que se utilizó para hacer la digestión ácida se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4. Programa utilizado en la digestión ácida

Paso	Tiempo (minutos)	Energía (W)	Temperatura (°C)
1	10	1000	200
2	10	1000	200

Pasado el tiempo de digestión se esperó a que los frascos disminuyeran la temperatura, la muestra se guardó en tubos de centrifuga previamente rotulados para su análisis. Las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia de emisión óptica acoplado a plasma (ICP-OES) respecto al contenido inicial de cobre, cadmio y plomo.

2.3.1.3.2 Curva de calibración y análisis espectroscopia de emisión óptica acoplado a Plasma

Antes del análisis de cada muestra, fue necesario hacer una curva de calibración para los metales analizados. Se utilizó una disolución estándar (Certipur, Merck) para análisis por ICP-OES de cobre, cadmio y plomo de 1000 mgL^{-1} , la cual se diluyó con agua mili-Q. Las diluciones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5. Soluciones estándar utilizadas para la curva de calibración

Estándar	Concentración inicial (mgL^{-1})	Volumen (mL)		Concentración final (mgL^{-1})
		Inicial	Final	
7	1000	1	10	100
6	100	1	10	10
5	10	1	10	1
4	1	1	10	0,1
3	0,1	1	10	0,01
2	10	0,5	10	0,5
1	0,5	1	10	0,05

Finalmente, las muestras fueron filtradas con filtros de jeringa de tamaño de poro $0,22 \mu\text{m}$ y fueron analizados los metales cobre, cadmio y plomo por ICP-OES.

Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 2000dv instalado en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile. Para el análisis de cobre, cadmio y plomo se seleccionaron las longitudes de onda apropiadas.

2.3.2 Procedimiento para la carbonización hidrotermal

Previo a la carbonización hidrotermal se limpió el reactor siguiendo un protocolo de limpieza: primero se abrió el reactor y se realizó una inspección visual de las partes de él, se limpió con agua destilada y con líquido de limpieza remanente, y nuevamente con agua destilada. Finalmente se limpió y secó con papel absorbente.

Se masó 500 gramos de cada muestra de coronta de maíz y se agregó al reactor HiPr-SF5L, se agregó 3,5 L de agua destilada y se bajó la tapa hasta dejarla abierta 5 cm. Luego se introdujo la manguera de gas y se abrió el cilindro de gas nitrógeno de pureza 99%, aplicándolo por 3 minutos. Luego se cerró el reactor, situando las tuercas ordenadamente, apretándolas simultáneamente. Se prendió el controlador, se ajustó la temperatura y se dio comienzo a la reacción, la cual demoró una hora aproximadamente en alcanzar la temperatura máxima. Se abrió la llave refrigerante una vez que la temperatura sobrepasa 2°C y se cerró cuando la temperatura comenzó a bajar. Una vez cumplido el tiempo se detuvo la reacción con el controlador y se abrió la válvula de refrigeración. Se esperó a que el reactor disminuyera su temperatura a 80°C. Una vez que se llegó a esa temperatura se sacaron las tuercas poco a poco, se subió la tapa y se aspiró el material a un contenedor. Finalmente, se filtró el líquido con un sistema de filtración al vacío (compuesto por una bomba de vacío, matraz kitasato y elemento filtrante) y el sólido se colocó en cápsulas Petri en la estufa a 105°C por 24 horas. Se masó el contenido final de cada muestra.

El material sólido se sacó de las cápsulas Petri con ayuda de una espátula metálica y fue molido con un mortero y guardado en bolsas impermeables previamente etiquetadas. Las muestras obtenidas a partir las materias primas M1, M2 y M3, fueron las corontas carbonizadas CC1, CC2 y CC3, respectivamente. Por otra parte, el carbón activado utilizado es de marca Merck.

2.3.3 Caracterización de materia prima, CC y CA mediante imágenes de microscopio electrónico de barrido

Los análisis se realizaron en la Facultad de Ingeniería en metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile, utilizándose un microscopio electrónico de barrido Tescan Vega3.

Las muestras indicadas en la Tabla 6 se prepararon de la siguiente forma para obtener su imagen: se tomó una punta de espátula de cada muestra, depositándola en el porta muestra del equipo, posteriormente se aplicó un recubrimiento de plata mediante un sistema de Sputtering Anatech Hummer 6.2 a 15 miliampére por 4 minutos, dando como resultado una pulverización de plata.

Tabla 6. Muestras observadas en microscopio electrónico de barrido.

Muestra	Descripción
M1	Coronta maíz sección interna
M2	Coronta maíz sección externa
M3	Coronta maíz harina
CC1	Carbonizado M1
CC2	Carbonizado M2
CC3	Carbonizado M3
CA	Carbón activado

2.3.4 Estudio preliminar de la adsorción de plomo de las muestras CC y CA

Previo a realizar la adsorción, fue necesario preparar la disolución con nitrato de plomo, que contiene el plomo (II) en disolución, utilizada para que los materiales coronta carbonizada y carbón activado adsorban dicho metal disponible en disolución.

2.3.4.1 Preparación de disolución nitrato de plomo para adsorción

Se preparó una disolución de nitrato de plomo 200 mgL^{-1} , que luego se estandarizó por medio del análisis por ICP-OES a su concentración real. Se masó en balanza analítica (Radwag AS.R2) $0,0800 \text{ g}$ de sal, se diluyó en un matraz de aforo de 250 mL con agua mili-Q y finalmente se aforó. El cálculo de la masa se puede encontrar en 'ANEXO'.

2.3.4.2 Procedimiento de adsorción

Se realizó la adsorción de prueba de plomo en los tres materiales carbonizados y en carbón activado con una disolución de nitrato de plomo de concentración estandarizada 212 mgL^{-1} . Se masó $0,2 \text{ g}$ de cada material por duplicado, se añadió a tubos de centrifuga de 50 mL , se agregó 20 mL de disolución de nitrato de plomo a cada muestra y se agitó por 24 horas a 170 rpm a 25°C . Una vez pasado el tiempo, se centrifugó por 5 minutos a 7000 rpm , se filtró el sobrenadante con filtros de jeringa de tamaño de poro $0,22 \mu\text{m}$ y se traspasó el sobrenadante a tubos de centrifuga de 15 mL para posterior análisis de concentración de plomo por ICP-OES.

2.3.4.3 Curva de calibración plomo y análisis ICP-OES

Se realizaron las diluciones adecuadas a partir de una disolución estándar de plomo de 1000 mgL^{-1} para análisis por ICP-OES (Certipur, Merck), cuyas concentraciones se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 7. Curva de calibración de plomo.

Estándar	Concentración inicial (mgL^{-1})	Volumen (mL)		Concentración final (mgL^{-1})
		Inicial	Final	
6	1000	2	10	200
5	1000	1	10	100
4	100	1	10	10
3	10	1	10	1
2	10	0,5	10	0,5
1	0,5	1	10	0,05

Para el análisis por espectroscopia de emisión óptica acoplado a plasma se utilizó el mismo espectrofotómetro Perkin Elmer 2000dv. Se seleccionó la longitud de onda apropiada para el análisis de plomo.

2.3.5 Efecto del pH en la adsorción de cobre, cadmio y plomo

2.3.5.1 Preparación disolución hidróxido de sodio 0,1 M

Se preparó una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M. Para ello se tomaron 2,02 g de hidróxido de sodio 99% de pureza Merck y se aforaron en un matraz de aforo de 500 mL con agua mili-Q.

2.3.5.2 Preparación disolución de ácido clorhídrico 0,1 M

Para la disolución de ácido clorhídrico 0,1 M se tomó 4,14 mL de ácido concentrado disolución 37% Merck, se agregó a un matraz de aforo de 500 mL que previamente contenía agua mili-Q y finalmente se aforó con agua mili-Q.

2.3.5.3 Preparación de disolución con nitrato de cobre tetrahidratado

Se preparó una disolución de nitrato de cobre 200 mgL^{-1} , que luego se estandarizó por medio del análisis por ICP-OES a su concentración real. Se masó en balanza analítica (Radwag AS.R2) 0,2042 g de sal nitrato de cobre tetrahidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y se diluyó en un matraz de aforo de 250 mL con agua mili-Q. El cálculo de la masa se puede encontrar en 'ANEXO'.

2.3.5.4 Preparación de disolución con nitrato de cadmio trihidratado

Se preparó una disolución de nitrato de cadmio 200 mgL^{-1} , que luego se estandarizó por medio del análisis ICP-OES a su concentración real. Se masó en balanza analítica (Radwag AS.R2) 0,1292 g de sal nitrato de cadmio trihidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y se diluyó en un matraz de aforo de 250 mL con agua mili-Q. El cálculo de la masa se puede encontrar en 'ANEXO'.

Se utilizó el mismo procedimiento descrito en 2.3.4.1 para la preparación de la disolución de nitrato de plomo.

2.3.5.5 Procedimiento adsorción

El efecto del pH en la adsorción fue estudiado para cobre, cadmio y plomo, tomando en consideración los pH a los cuales no existe precipitación de cada uno de ellos. Para ajustar el valor de pH se utilizó ácido clorhídrico 0,1 M e hidróxido de sodio 0,1 M

mediante adiciones adecuadas, midiendo estos con un pHmetro el cual fue previamente calibrado con una disolución buffer de pH 7,0.

Se tomaron 0,3 g por duplicado de CC seleccionada en la adsorción de prueba y se agregó 20 mL de disolución metálica, ajustando el pH de las muestras como lo indica la Tabla 8. Se agitó por 2 horas a 170 rpm a 25°C. Una vez pasado el tiempo, se centrifugó por 5 minutos a 7000 rpm, se filtró el sobrenadante con filtros de jeringa de tamaño de poro 0,22 μm y se traspasó el sobrenadante a tubos de centrifuga de 15 mL para posterior análisis de concentración de plomo por ICP-OES. Se siguió el mismo procedimiento para carbón activado.

Tabla 8. Muestras de coronta carbonizada y carbón activado en adsorción de plomo, cobre y cadmio a distintos pH.

Metal	Material	pH
Plomo	Coronta carbonizada	3,0
		4,0
		5,0
	Carbón activado	3,0
		4,0
		5,0
Cobre	Coronta carbonizada	3,0
		4,0
		5,0
	Carbón activado	3,0
		4,0
		5,0
Cadmio	Coronta carbonizada	3,0
		5,0
		7,0
	Carbón activado	3,0
		5,0
		7,0

2.3.5.6 Curva de calibración y análisis ICP-OES de cobre, cadmio y plomo

Para plomo se utilizó la curva de calibración indicada en la Tabla 7. Las curvas de calibración de cadmio y cobre se llevaron a cabo diluyendo adecuadamente una disolución estándar de cadmio y cobre, respectivamente, de 1000 mgL⁻¹ para análisis por ICP-OES (Certipur, Merck), cuyas concentraciones se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Diluciones realizadas para curva de calibración de cobre y cadmio

Estándar	Concentración inicial (mgL ⁻¹)	Volumen (mL)		Concentración final (mgL ⁻¹)
		Inicial	Final	
6	1000	2	10	200
5	1000	1	10	100
4	100	1	10	10
3	10	1	10	1
2	10	0,5	10	0,5
1	0,5	1	10	0,05

Para el análisis por espectroscopia de emisión óptica acoplado a plasma se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer 2000dv. Se seleccionaron las longitudes de onda adecuadas para el análisis de plomo, cadmio y cobre.

2.3.6 Efecto de la masa en la adsorción

Se estudió el efecto de la masa en la adsorción de plomo, cadmio y cobre en CC2 y CA. Para esto, se masaron muestras de coronta carbonizada en un rango de 0,10 a 0,50 gramos por duplicado, se agregó 20 mL de disolución metálica, se ajustó el pH y se dejó por dos horas en agitación a 170 rpm a 25°C. Pasado el tiempo, se centrifugó a 7000

rpm por 5 minutos y se filtró con filtros de jeringa tamaño de poro 0,22 μm . Finalmente se guardó en tubos de centrifuga de 15 mL para posterior análisis de metales por ICP-OES. Se siguió el mismo procedimiento para carbón activado.

Tabla 10. Muestras analizadas según el efecto de la masa de muestras de coronta carbonizada y carbón activado en adsorción de plomo, cobre y cadmio

Metal	Material	Masa (g)	Material	Metal
Plomo	Coronta carbonizada	0,10	Coronta carbonizada	Cobre
		0,20		
		0,30		
		0,40		
		0,50		
	Carbón activado	0,10	Carbón activado	
		0,20		
		0,30		
		0,40		
		0,50		
Cadmio	Coronta carbonizada	0,10	Carbón activado	Cadmio
		0,20		
		0,30		
		0,40		
		0,50		

Se utilizaron las curvas de calibración indicadas en las Tablas 7 y 9. Se siguió el procedimiento del análisis por ICP-OES descrito en la sección 2.3.5.6.

2.3.7 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción

Se estudió la cinética de adsorción de los metales cobre, cadmio y plomo. Para esto, se masó coronta carbonizada según la masa seleccionada y se agregó 20 mL de disolución metálica y se ajustó el pH. Las muestras se agitaron según los tiempos indicados en la tabla 11 a 170 rpm, se centrifugaron a 7000 rpm por 5 minutos a 25°C, se filtró con filtros de jeringa de tamaño de poro 0,22 μm y se guardó el sobrenadante en tubos de centrífuga de 15 mL para posterior análisis de los respectivos metales por ICP-OES.

Tabla 11. Muestras analizadas según el efecto del tiempo de contacto en coronta carbonizada y carbón activado en la adsorción de plomo, cobre y cadmio.

Metal	Material	Tiempo (h)	Material	Metal
Plomo	Coronta carbonizada	0,5	Coronta carbonizada	Cobre
		2		
		4		
		8		
		16		
	Carbón activado	0,5	Carbón activado	
		2		
		4		
		8		
		16		
Cadmio	Coronta carbonizada	0,5	Carbón activado	Cadmio
		2		
		4		
		8		
		16		

Para el análisis por ICP-OES del estudio del tiempo de contacto, se utilizaron las curvas de calibración indicadas en las Tablas 7 y 9. Se siguió el procedimiento indicado en la sección 2.3.5.6.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis preliminares

3.1.1 Estudio granulométrico

Los resultados del estudio granulométrico se encuentran en la Tabla 12, donde es posible observar los porcentajes de partícula clasificados según sus tamaños.

Tabla 12. Promedio del porcentaje de masas resultantes del tamizado de los tres materiales iniciales de coronta de maíz y su respectiva desviación estándar.

Rango tamaño (μm)	M1		M2		M3	
	%	Desviación estándar	%	Desviación estándar	%	Desviación estándar
Mayor a 2000	0,3	0	6,1	0,8	0	0
2000 – 1000	91,4	0,7	84,7	0,7	0	0
1000 – 500	7,3	0,3	8,4	0,6	15,2	0,9
500 – 250	0	0	0	0	43,2	1,4
Menor a 250	0,2	0,1	0	0	40,7	1,3

Según los datos de la Tabla 12, se determina que los materiales iniciales deben ser tamizados según el rango en el que exista mayor porcentaje de masa, es decir, M1 y M2 deben ser tamizados a un tamaño entre 1000 y 2000 μm , puesto que un 91,4% y 84,7% respectivamente pertenecen a este rango y M3 se debe tamizar a un tamaño entre 250 y 500 μm , siendo 43,2% de la masa total perteneciente a este tamaño de partícula.

Respecto a las desviaciones estándar obtenidas, es posible observar que en la mayoría de las muestras es menor a 1, sin embargo, en el material M3 la desviación estándar tiene un valor mayor a 1 en los tamaños de partícula en los que existía mayor cantidad

de material. Es posible que suceda esto porque M3 tiene un rango de tamaño de partícula menos acotado que los otros materiales, por lo que los datos obtenidos varían en mayor proporción y por lo tanto, la desviación estándar es mayor.

3.1.2 Análisis termogravimétrico

Las siguientes figuras muestran los análisis termogravimétricos y termogravimétricos diferenciales (TG Y TGD) de las tres muestras de coronta de maíz. Estos reflejan la pérdida de masa que sufren los materiales iniciales M1, M2 y M3 desde temperatura ambiente hasta 800°C en una atmósfera inerte compuesta principalmente por gas nitrógeno (99,99% pureza).

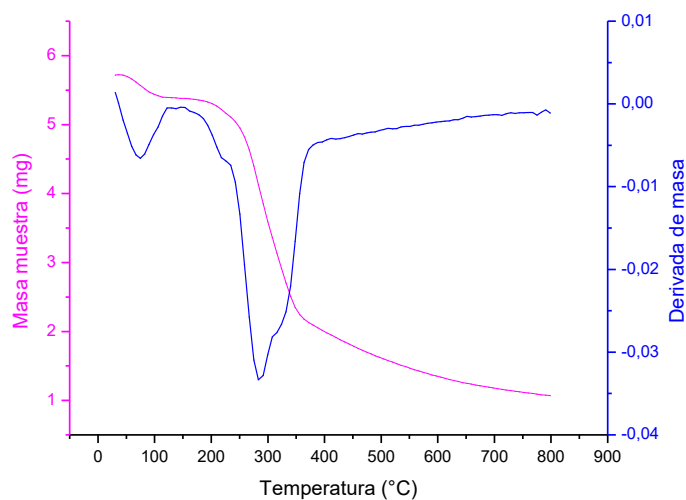


Figura 5. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M1

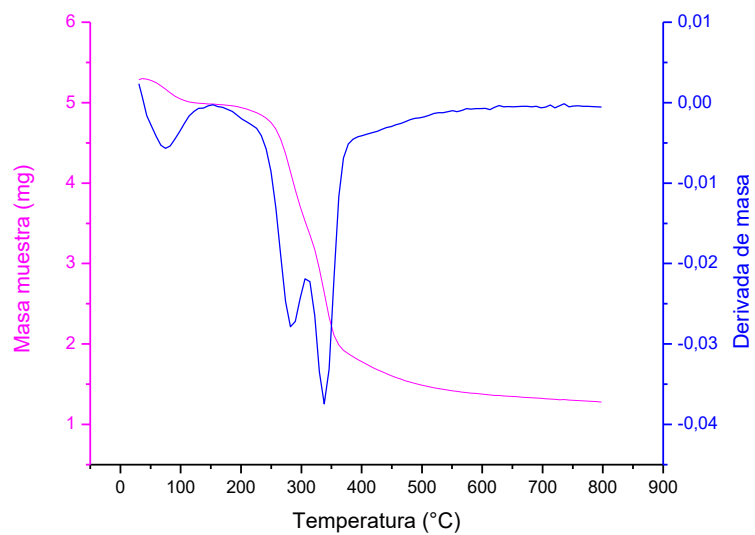


Figura 6. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M2

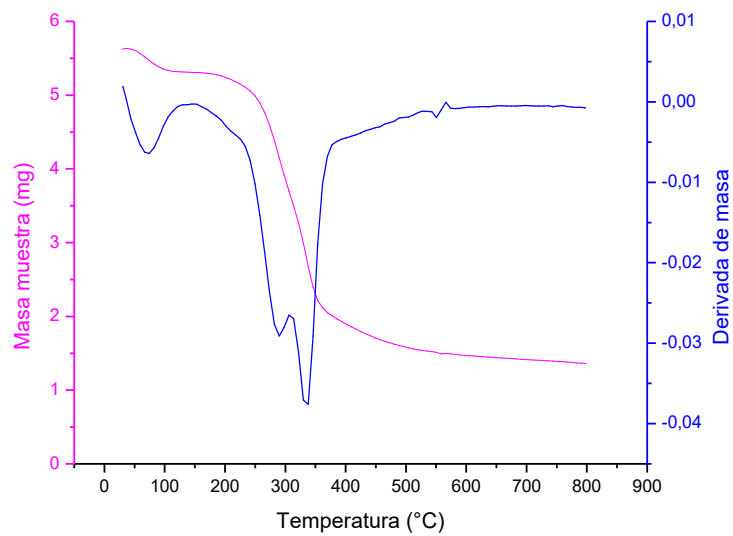


Figura 7. Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial de M3

En las figuras 5, 6 y 7 se exponen las gráficas de pérdida de masa a través del aumento de temperatura de las muestras iniciales M1, M2 y M3, en los que se observa que los materiales se descomponen en tres etapas distintas en atmósfera inerte: la primera, entre 30 y 200°C donde se observa una leve disminución de masa que se encuentra entre 7 y 11% de la masa total y se atribuye a la pérdida de humedad de la muestra. La segunda etapa entre 200 y 350°C en donde se observa la mayor pérdida de masa, de aproximadamente 53% de la masa inicial, la cual es causa de la descomposición de almidón y otros carbohidratos que conforman el material, además de la pérdida de productos volátiles, como agua enlazada, monóxido y dióxido de carbono (Pineda-Gómez y col., 2011). Finalmente, durante la tercera etapa desde 350°C aproximadamente hasta 800°C se observa una pérdida de masa menor, entre 16% a 23% de la masa inicial, atribuible a la degradación de carbohidratos, como la lignina, que se descomponen inicialmente a 280°C terminando su descomposición a una temperatura de 550°C (Loya González, 2017). Se observa además que las gráficas, al finalizar el proceso, han perdido entre 76% y 81% de la masa total.

Es importante mencionar que M1 difiere en el proceso respecto a M2 y M3 los cuales tienen un termo grama muy similar. En la descomposición térmica de M1 la primera caída es levemente más pronunciada, la segunda etapa involucra menos pérdida de masa y en la última etapa se pierde más porcentaje de masa llegando hasta aproximadamente 19% de la masa inicial. Ocurre esto probablemente porque la composición de M1 tiene un porcentaje menor de elementos volátiles u otros compuestos que son eliminados en la segunda etapa (como celulosa y hemicelulosa), y más carbohidratos que se descomponen entre 350°C y 800°C, como la lignina en su etapa de descomposición final.

Se observa que M1 alcanza menos masa al final del proceso a 800°C, lo que indica menor cantidad de compuestos resistentes a la temperatura.

Cabe destacar que la composición de coronta de maíz es de 45% celulosa, 34% hemicelulosa y 16% lignina (Córdoba y col., 2013), siendo el restante 5% conformado por otros carbohidratos. Sin embargo, la composición puede variar levemente dependiendo de la sección de coronta, lo que explicaría la diferencia existente en la gráfica de M1 respecto a los otros.

3.1.3 Contenido inicial de cobre, cadmio y plomo

Las muestras iniciales de coronta de maíz sometidas a digestión ácida fueron medidas por ICP-OES para conocer la cantidad inicial de los metales cobre, cadmio y plomo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 13. Concentración inicial de cobre, cadmio y plomo en coronta de maíz.

Muestra	Cobre Contenido (gkg ⁻¹)	Cadmio Contenido (gkg ⁻¹)	Plomo Contenido (gkg ⁻¹)
M1	0,0006	<LD	0,0003
M2	0,0009	<LD	0,0015
M3	0,0040	<LD	0,0006

(*) <LD indica que el resultado obtenido está bajo el límite de detección del equipo

Los resultados indican que la cantidad de metales cobre, cadmio y plomo son insignificantes en relación a la masa analizada, por una parte, cadmio no fue detectado, de estar presente está bajo el límite de detección del equipo. Respecto a cobre y plomo, se puede observar diferencias entre las tres muestras, sin embargo, no es un valor significativo que pueda alterar los resultados siguientes. El material no tiene una cantidad

significativa de cobre, cadmio y plomo, por lo tanto, puede utilizarse para la adsorción de estos tres metales sin peligro de liberar alguno de ellos ni de aumentar la concentración en el medio ambiente. Sin embargo, se debe tener en consideración la concentración inicial de los metales en los tres materiales.

3.2 Carbonización hidrotermal

Los materiales iniciales se sometieron a carbonización hidrotermal, de los cuales se obtuvieron los rendimientos observados en la Tabla 14.

Tabla 14. Rendimientos obtenidos de carbonización hidrotermal.

Muestra	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Rendimiento (%)
M1	500	237,22	47,10
M2	500	172,07	34,41
M3	500	77,90	15,58

Se observa que M3 tiene un rendimiento considerablemente menor que M1 y M2, a pesar de que el proceso fue análogo para los tres materiales, utilizando los materiales en base seca. Estos resultados pueden ser a causa del tamaño de partícula del material M3 que es notablemente menor a los otros dos. También es posible que haya influido en el proceso de carbonización hidrotermal la composición de esta sección de la coronta, sin embargo, según los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, la composición general de M3 no difiere mayormente de M2.

Durante la carbonización hidrotermal la estructura reticulada del material, compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, se rompió mediante la reacción de fragmentación, descarboxilación y deshidratación en agua subcrítica (S. Kumar y col., 2011). El agua actúa como reactivo y como medio de reacción. Como reactivo genera hidrólisis y degrada rápidamente la estructura polimérica, creando poros y espacios adicionales entre la estructura.



Figura 8. Equipo utilizado en carbonización hidrotermal

3.3 Observación muestras en microscopio electrónico de barrido

Las muestras de coronta de maíz y sus respectivos carbonizados fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido, imágenes que se muestran a continuación, siendo de 500x y de 2000x las ampliaciones de éstas. En las Figuras 9, 10 y 11 se puede observar en la parte superior la muestra inicial (A y B) y en la parte inferior la correspondiente muestra carbonizada (C y D).

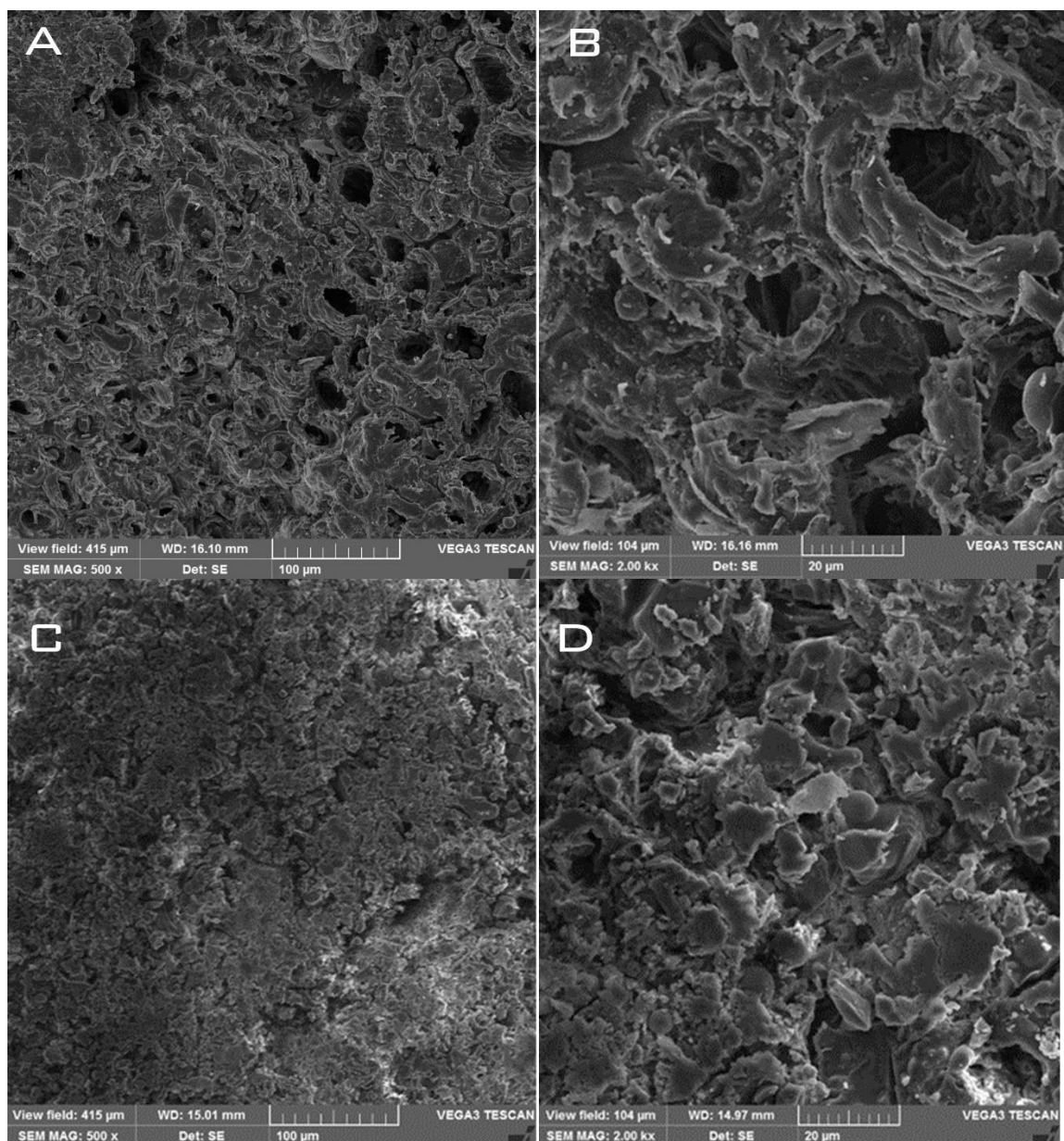


Figura 9. Imágenes de M1 (A y B) y su carbonizado (C y D) vistos en microscopio electrónico de barrido

La muestra inicial M1 (Figura 9) presenta tamaño de partículas entre 1 mm y 2 mm, percibiéndose macroscópicamente distinta a las otras dos muestras en la forma de las partículas más redondeadas y consistentes. La estructura interna de cada partícula tiene forma de red con orificios de entre 10 y 20 μm , pero también áspera y escamosa, característica de las hojas y vegetales.

La muestra M2 (Figura 10) se observa como partículas de tamaño entre 1 mm y 2 mm como promedio. Macroscópicamente son partículas de forma laminar (similar a las hojas) y con una textura interna particular de los vegetales, con poros en su superficie de 5 μm aproximadamente. Microscópicamente M1 y M2 son muy similares a pesar de que su estructura externa es distinta, al igual que M3 (Figura 11), que presenta la misma estructura externa e interna descrita anteriormente como exclusiva de las hojas y vegetales, pero con tamaño de partícula considerablemente menor.

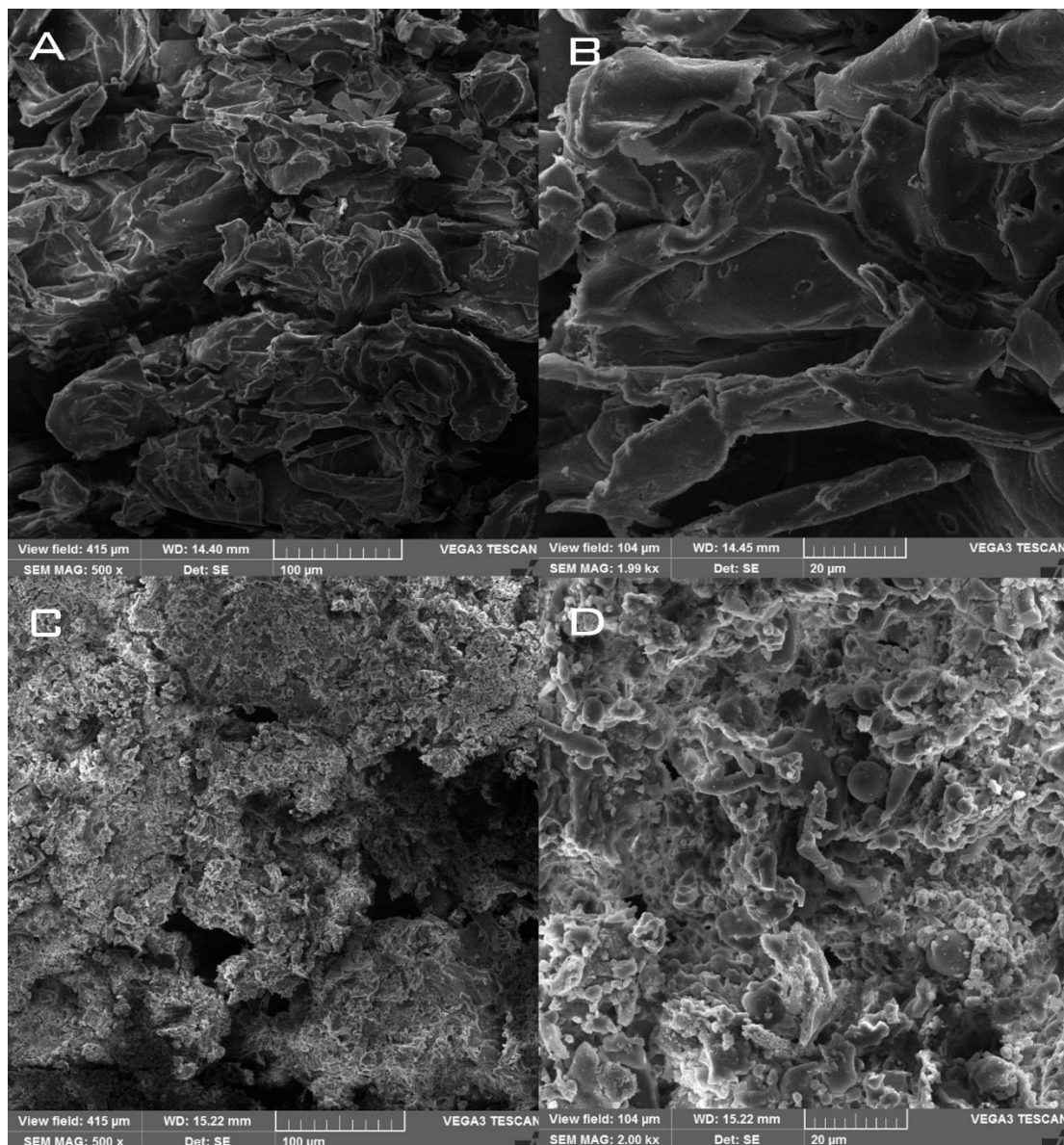


Figura 10. Imágenes de M2 (A y B) y su carbonizado (C y D) observados en microscopio electrónico de barrido

Respecto a los carbonizados, todos presentaron características comunes, como la disminución considerable del promedio del tamaño de partícula, una superficie irregular y una estructura principalmente amorfa, pero porosa, de tamaño aproximado 5 – 20 μm . En M2 fue posible observar, junto con las estructuras amorfas del material, unas partículas esféricas de 7 μm aproximadamente, formadas principalmente por la degradación de la celulosa durante la carbonización hidrotermal, las que precipitan y crecen luego como esferas (Sevilla y Fuertes, 2009). Es probable que la lignina que contenía el material haya sufrido sólo una degradación parcial debido a su mayor estabilidad térmica, lo que provocó que el material carbonizado obtuviera una textura escamosa, conservando la forma original de las partículas (Fuertes y col., 2010). Por otra parte, en el carbonizado de M3 (Figura 11) se pudo distinguir orificios en algunas partículas planas, de 4 μm aproximadamente debido a que probablemente el material no fue carbonizado en su totalidad, manteniendo algunas partes de la estructura original.

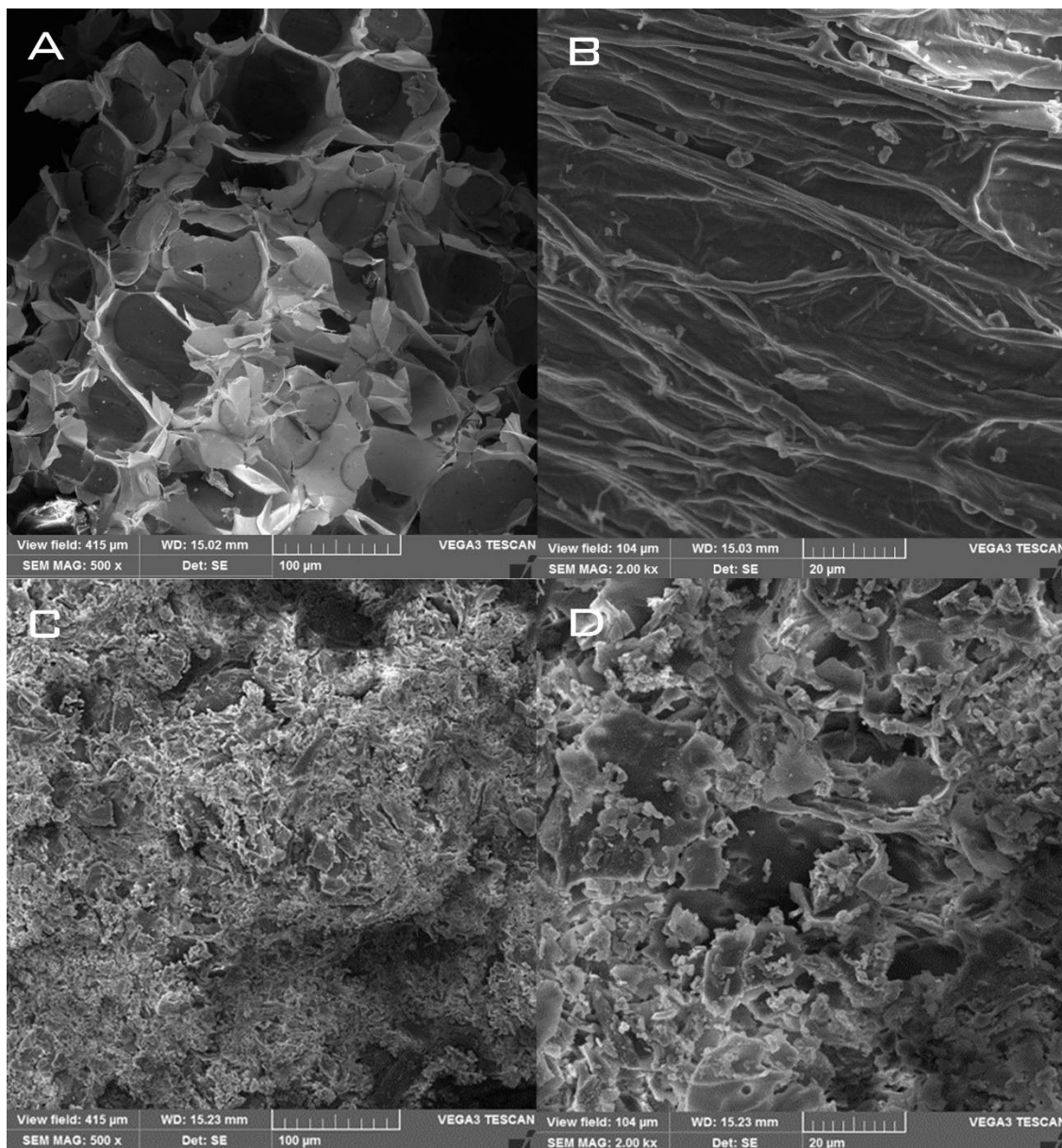


Figura 11. Imágenes de M3 (A y B) y su carbonizado (C y D) observadas en microscopio electrónico de barrido.

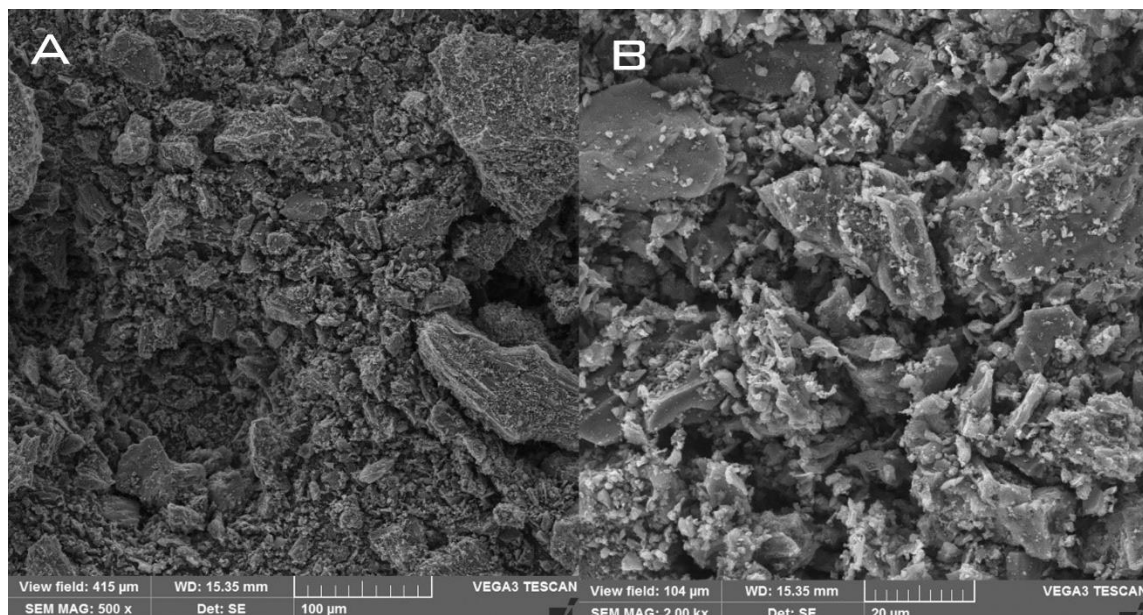


Figura 12. Imágenes de carbón activado en microscopio electrónico de barrido.

La estructura de los carbonizados es principalmente amorfa, a diferencia del biocarbón obtenido por medio de pirólisis (Fuertes y col., 2010) que presenta una organización de partículas más cercana al carbón activado comercial (Figura 12), en el cual las partículas presentan una estructura porosa y ordenada, con un tamaño variable, observándose partículas de 100 μm , las cuales se encuentran en menor cantidad, pero también de 20 μm y más pequeñas.

3.4 Estudio preliminar de la adsorción de plomo

Las muestras de coronta carbonizada y el carbón activado comercial fueron utilizadas para los análisis preliminares como materiales adsorbentes de plomo, con una disolución de nitrato de plomo 200 mgL^{-1} cuyos resultados se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Concentración adsorbida de plomo por coronta carbonizada y carbón activado.

Muestra	Contenido adsorbido (gkg^{-1})	Desviación estándar
CC1	2,5	0,3
CC2	15,7	0,0
CC3	9,3	0,6
CA	15,8	0,1

Se observa que los valores de adsorción por parte de las tres muestras de coronta carbonizada difieren considerablemente en sus resultados, siendo CC1 la que presenta menor adsorción, seguida por CC3. La muestra CC2 adsorbe una cantidad similar al carbón activado comercial, que es alrededor de 16 g de plomo (II) por cada 1 kg de material adsorbente. Por otra parte, las muestras CC2 y CA tienen desviaciones estándar menores, por lo que la dispersión de los datos es menor que en las otras muestras.

Se cumple que el material obtenido con mayor rendimiento en la carbonización hidrotermal, CC1, adsorbe la menor cantidad de plomo (II), pero CC3, que obtuvo el menor rendimiento en la preparación del carbonizado adsorbe menor cantidad de plomo (II) que CC2, debido a que probablemente, a causa de su menor tamaño de partícula, el proceso de carbonización no fue completo y la ordenación de ellas no fue alterada en su totalidad, lo que provocó la menor adsorción. Tal como se pudo observar en las imágenes del microscopio electrónico de barrido, CC3 tiene mayor área de superficie total. Por otra parte, CC2 mantuvo la distribución de sus partículas y obtuvo un

rendimiento medio característico del proceso de carbonización hidrotermal. Es posible que las formaciones esféricas en el material CC2 hayan influido en que tenga una mayor adsorción, puesto que fue el único material que presentó esta estructura.

Los resultados anteriores indican que el carbonizado seleccionado para los siguientes análisis es CC2, puesto que bajo las mismas condiciones, es el que adsorbe mayor cantidad de plomo, siendo esta adsorción similar al carbón activado comercial.

3.5 Efecto del pH en la adsorción de cobre, cadmio y plomo

Se estudió el pH óptimo de adsorción de cada metal. Con el objetivo de que los metales se encontraran completamente en disolución, se usó nitrato de plomo, cadmio y cobre, se tomaron tres valores de pH en los que no existiera probabilidad de precipitación de los metales. El pH fue ajustado con soluciones de HCl y NaOH 0,1 M a valores en donde no exista probabilidad de precipitación de metales, puesto que, en ese caso, la medición por ICP-OES no sería representativa sólo del proceso de adsorción, sino que también se sumaría la precipitación. Los resultados de adsorción de plomo son mostrados a continuación (Tabla 16).

Tabla 16. Adsorción de plomo en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.

pH	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar
3,0	9,5	1,5	9,1	0,2
4,0	12,8	0,0	12,1	0,7
5,0	14,1	0,4	13,5	0,2

Según la Tabla 16, el pH de la disolución al que existe mayor contenido de plomo adsorbido es 5,0 en carbón activado y también en coronta carbonizada. Por lo tanto, para los siguientes análisis se debe ajustar el pH a este valor. La cantidad de plomo adsorbida a pH 5,0 en coronta carbonizada y carbón activado es similar, siendo levemente mayor la adsorbida en carbón activado, lo que se repite para las otras dos pruebas de adsorción.

En la Tabla 17 se observan los resultados obtenidos en la adsorción de cobre según pH. Para que la adsorción de cobre sea la más óptima, el pH debe ajustarse a 5,0 siendo la mayor adsorción de $5,9 \text{ gkg}^{-1}$ para carbón activo y $3,3 \text{ gkg}^{-1}$ para coronta carbonizada, cuyos valores son menores a los resultados de adsorción de plomo.

Tabla 17. Adsorción de cobre en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.

pH	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar
3,0	5,3	0,9	2,2	0,1
4,0	5,2	0,9	3,1	0,3
5,0	5,9	0,1	3,3	0,2

La Tabla 18 muestra los resultados respecto a la adsorción de cadmio, en donde el rango de pH utilizado fue más amplio, puesto que la precipitación de este metal es ocurre a pH mayores a 7,0. Los resultados sugieren que a pH neutro las adsorciones fueron mayores, sin embargo, la adsorción con coronta carbonizada es considerablemente menor que con el carbón activado comercial.

Tabla 18. Adsorción de cadmio en carbón activado y coronta carbonizada según el pH.

pH	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar
3,0	3,9	0,4	2,7	0,4
5,0	6,7	1,2	2,5	0,2
7,0	7,0	0,1	3,6	0,6

Los resultados indican que el pH óptimo para la adsorción es 5,0 para plomo y cobre, pero para la adsorción de cadmio es 7,0. Además, se observó que la adsorción de plomo fue similar que en el estudio preliminar de adsorción de plomo, sin embargo, este valor disminuyó para los otros dos metales, incrementando la diferencia entre carbón activado comercial y coronta carbonizada, siendo mejor adsorbente el carbón activado comercial.

El valor de pH en fase acuosa es el factor más importante en la adsorción de cationes y aniones. La variación de este parámetro puede alterar la naturaleza química del material y por lo tanto, la disposición de sitios libres, siendo más evidente cuando los grupos de unión del metal son débilmente ácidos o básicos (Vera y col., 2016). Los grupos básicos de la superficie adsorbente tienden a captar protones en medio ácido, por lo que un valor de pH menor implica mayor concentración de protones [H⁺] en disolución, lo que induciría mayor competencia con los iones metálicos de interés, razón por la cual existe una menor tasa de adsorción de metales.

A pH mayores, la eliminación de metales disminuye debido a la generación de complejos hidroxilados, los cuales son menos accesibles al adsorbente y además, reducen la carga positiva del ion, reduciendo finalmente, la afinidad por el adsorbente (Navarro, 2006).

El pH 5,0 elegido como el más óptimo para adsorber plomo y cobre, no es natural de aguas no contaminadas o levemente contaminadas, por lo tanto, el material adsorbente debería ser analizado con una o más muestras específicas de agua que contenga los metales pesados estudiados para saber su comportamiento en presencia de otras variables, como cationes en competencia y otros componentes. Existen sitios contaminados en los que el agua alcanza un valor de pH extremo (Bachmann y col., 2001) y podría encontrarse en un medio con el pH óptimo de adsorción, sin embargo, el material debe ser probado en bajo esas condiciones para conocer su comportamiento en presencia de otros iones que puedan generar una competencia con los sitios de adsorción.

La capacidad de intercambio catiónico indica que a pH ácido los cationes hidrógenos están fuertemente ligados a la superficie del material adsorbente y a pH básicos la adsorción tiende a aumentar, puesto que los H^+ se desprenderían con mayor facilidad y podrían ser cambiados con cationes presentes en la disolución. Es decir, la capacidad de intercambio aumenta con el pH, lo que explicaría que dentro de los pH estudiados, los valores más altos son los que presentan mayor adsorción.

3.6 Efecto de la masa en la adsorción de cobre, cadmio y plomo

Se realizó un estudio de la concentración adsorbida de los metales según la cantidad de masa. Los resultados de adsorción de plomo se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Adsorción de plomo respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.

Masa (g)	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg^{-1})	Desviación estándar
0,10	19,9	0,1	24,2	0,7
0,20	15,4	0,2	16,4	0,0
0,30	13,3	0,2	12,8	0,1
0,40	10,7	0,1	10,0	0,0
0,50	8,7	0,0	8,5	0,0

En la tabla anterior se puede observar que a medida que aumenta la masa, disminuye la concentración adsorbida en gkg^{-1} , puesto que a medida que aumenta la masa la cantidad adsorbida por unidad es menor.

En la Tabla 20 se muestra la adsorción de cobre a distintas masas de adsorbente carbón activado y coronta carbonizada, la cual ocurre de manera similar a plomo, siguiendo el mismo patrón de comportamiento, pero con una cantidad máxima de adsorción menor, semejante a como ocurre con el estudio de pH.

Tabla 20. Adsorción de cobre respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.

Masa (g)	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar
0,10	8,0	0,4	3,7	0,4
0,20	6,6	0,1	3,4	0,1
0,30	5,7	0,1	3,4	0,1
0,40	4,5	0,1	2,6	0,0
0,50	3,9	0,0	2,4	0,0

Tabla 21. Adsorción de cadmio respecto a la masa de carbón activado y coronta carbonizada.

Masa (g)	Carbón activado		Coronta carbonizada 2	
	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar	Concentración Adsorbida (gkg ⁻¹)	Desviación estándar
0,10	11,1	0,5	7,8	0,0
0,20	7,7	0,0	5,4	0,0
0,30	6,6	0,1	4,4	0,1
0,40	5,5	0,1	3,6	0,0
0,50	5,0	0,1	3,4	0,0

En la Tabla 20 se muestra la adsorción de cadmio según la masa, en coronta carbonizada y carbón activado. Se observa que disminuye la tasa de adsorción en gkg^{-1} pero siguiendo el mismo patrón ocurrido en el estudio de pH, llegando a un máximo de concentración similar para ambos materiales.

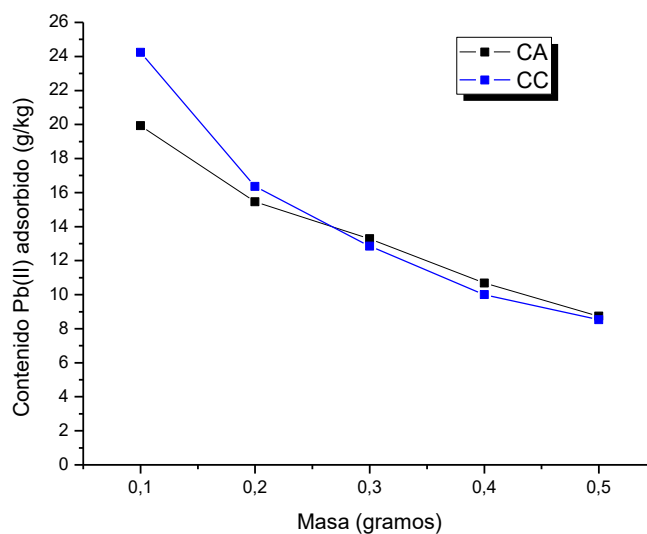


Figura 13. Plomo adsorbido según la masa de adsorbente utilizada

En la Figura 13 se observa que la adsorción de plomo es similar para carbón activado y coronta carbonizada, siendo levemente mayor en carbón activado. Por otra parte, durante la adsorción de cobre y cadmio, como puede observarse en las Figuras 14 y 15, la adsorción es menor para ambos materiales, siendo notablemente menor la adsorción en coronta carbonizada, sin embargo, en las tres gráficas se observa que las tasas de adsorción disminuyen para ambos materiales, es decir, que a medida que aumenta la masa de adsorbente, por cada kg de él se adsorbe menor cantidad de metal.

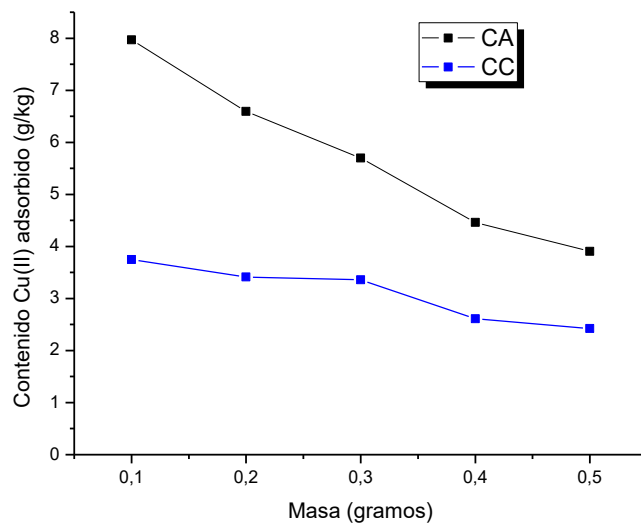


Figura 14. Adsorción de cobre (II) según la masa de adsorbente

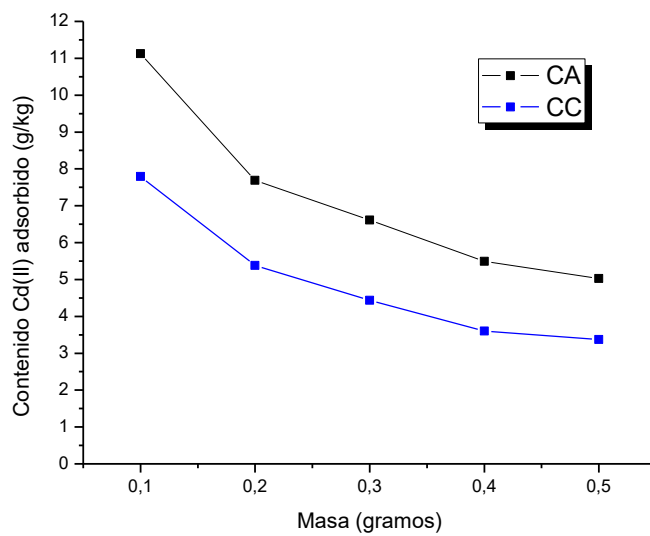


Figura 15. Adsorción de cadmio (II) según la masa de adsorbente

A pesar de que las tasas de adsorción de plomo, cobre y cadmio disminuyen a medida que aumenta la masa de adsorbente, el material CC2 se comporta de manera similar a carbón activado comercial, aunque con un contenido adsorbido máximo menor. Por lo tanto, CC2 tendría características similares a un adsorbente estándar como carbón activado.

Las adsorciones obtenidas según la masa son similares a las obtenidas con la variación de pH, es decir, plomo se adsorbe en mayor cantidad, siendo similares en ambos materiales, pero para cadmio y cobre, CC2 adsorbe notablemente menor cantidad que CA. En la adsorción de cobre es posible observar una diferencia en los patrones de adsorción de los materiales: CC2 disminuye levemente la tasa de adsorción con la variación de masa, mientras que CA reduce notablemente la adsorción de cobre a medida que se varía la masa.

3.7 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de cobre, cadmio y plomo

Con relación al comportamiento cinético de la adsorción de cobre (II), cadmio (II) y plomo (II), fue posible realizar gráficos que reflejan los resultados obtenidos respecto al tiempo de contacto de la disolución metálica con el material adsorbente a través del tiempo.

En la siguiente figura se observa la dependencia de adsorción de plomo (II) sobre coronta carbonizada y carbón activado comercial. La cinética de adsorción de plomo (II) (Figura 16) muestra que ambos materiales se comportan de manera similar, adsorbiendo rápidamente el catión hasta llegar a 8 gkg^{-1} de adsorción aproximadamente en ambos materiales en un tiempo de 2 horas, para luego mantenerse constante en el tiempo, alcanzando el equilibrio rápidamente.

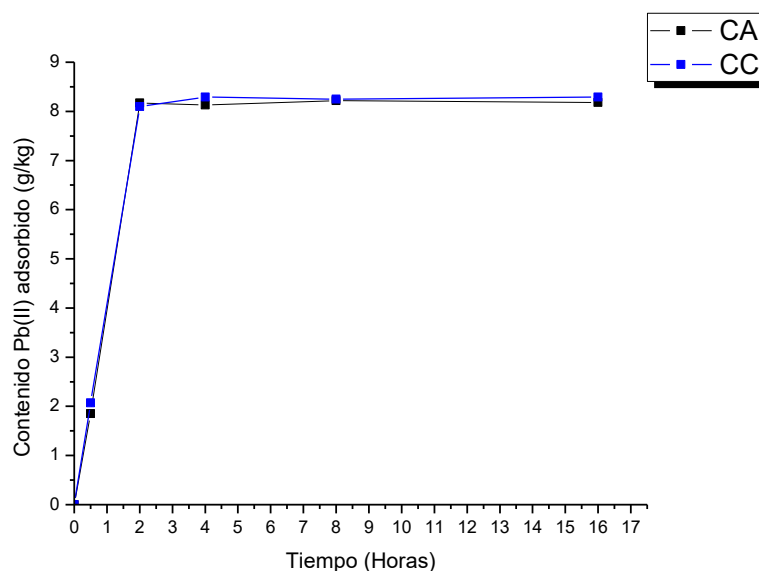


Figura 16. Cinética de adsorción de plomo (II) en carbón activado y coronta carbonizada

Respecto a la adsorción de cobre (II) a través del tiempo, se observa en la Figura 17 que se presentó un rápido aumento al comienzo del proceso, en donde el carbón activado alcanzó una adsorción de $4,0 \text{ gkg}^{-1}$ y la coronta carbonizada cerca de $2,5 \text{ gkg}^{-1}$, durante las primeras 2 horas. Luego, fue disminuyendo progresivamente la tasa de adsorción, alcanzando finalmente $4,5 \text{ gkg}^{-1}$ de adsorción para carbón activo y $3,0 \text{ gkg}^{-1}$ para coronta carbonizada, llegando finalmente a un equilibrio al finalizar la gráfica. Se observa que la cinética de adsorción de la coronta carbonizada es levemente más gradual y que el porcentaje de metal adsorbido sigue aumentando de manera progresiva en ambos materiales, a diferencia de lo ocurrido en la cinética de adsorción de plomo.

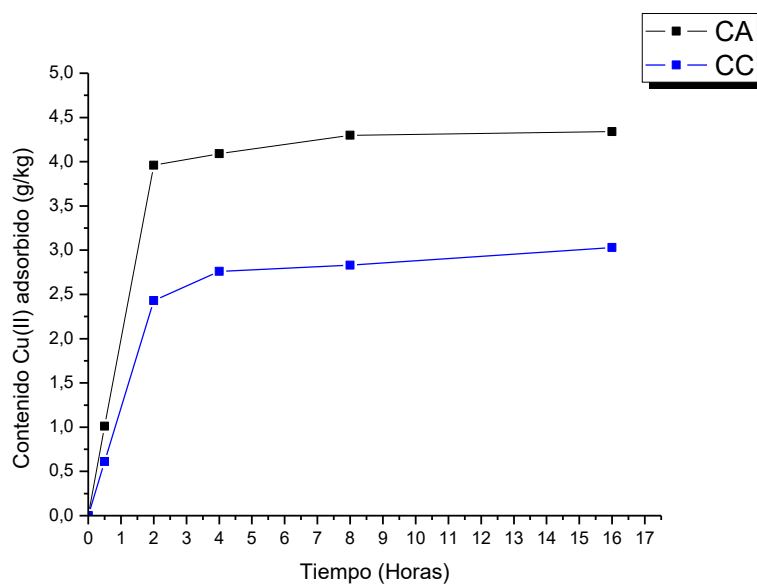


Figura 17. Cinética de adsorción de cobre (II) en carbón activado y coronta carbonizada

Con relación a la cinética de adsorción de cadmio (II) observado en la Figura 18, al igual que en las cinéticas de plomo y cobre, se presenta un gran aumento de adsorción las primeras dos horas en ambos materiales, en donde carbón activado alcanzó a adsorber alrededor de $5,0 \text{ gkg}^{-1}$ y coronta carbonizada llegó hasta $3,5 \text{ gkg}^{-1}$ de adsorción de cadmio. Luego, disminuyó la tasa de adsorción, alcanzando $5,5 \text{ gkg}^{-1}$ adsorbidos para carbón activado y $3,8 \text{ gkg}^{-1}$ para coronta carbonizada, en cuya concentración se alcanza el equilibrio manteniéndose constante hasta finalizar la gráfica.

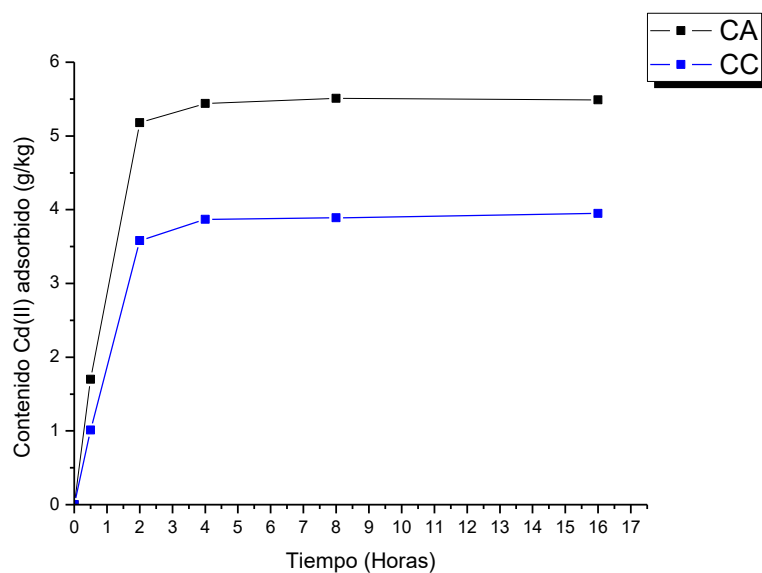


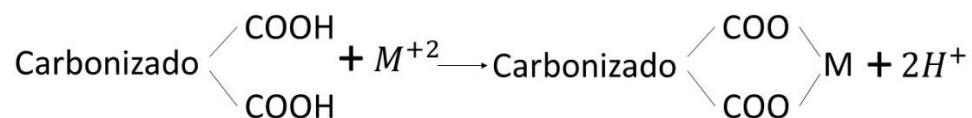
Figura 18. Cinética de adsorción de cadmio (II) en carbón activado y coronta carbonizada

Los metales estudiados presentaron distintos comportamientos, siendo plomo el metal mayormente adsorbido en un tiempo de 2 horas sobre $8,0 \text{ gkg}^{-1}$ en ambos materiales. El siguiente fue cadmio, el cual se adsorbió en menor cantidad que plomo y de manera más progresiva, pero fue mayor que la adsorción de cobre, que en ambos materiales presentó menor adsorción.

Por una parte, Onwu y Ogah (2010) utilizó cáscara de manzana blanca para la remoción de metales, entre ellos plomo (II) y cadmio (II), de lo que obtuvo una capacidad de remoción de $8,5 \text{ mgg}^{-1}$ y 10 mgg^{-1} respectivamente. El valor para plomo es similar a lo obtenido en este estudio, sin embargo, para cadmio (II) la adsorción será mayor que con coronta carbonizada y carbón activado. Por otra parte Park y col. (2016) utilizó paja de sésamo para obtener un carbonizado por medio de pirolisis (a 700°C por 4 horas), para adsorber metales, obteniendo una adsorción de cadmio (II) de 90 mgg^{-1} en el equilibrio, cobre alcanza una adsorción de 50 mgg^{-1} y plomo 100 mgg^{-1} siendo plomo el primero en estabilizarse, luego cadmio y finalmente cobre. Estas adsorciones tienen valores mayores a las obtenidas con coronta carbonizada. Respecto al estudio de Xue y col. (2012) en el cual se modificó cáscara de maní carbonizada por medio de carbonización hidrotermal con peróxido de hidrógeno, mientras que el material no modificado adsorbió máximo $0,3 \text{ mgg}^{-1}$ de plomo (II), el material modificado adsorbió alrededor de 8 mgg^{-1} en el equilibrio, por lo tanto, este estudio sería una comparación muy similar a los resultados obtenidos con coronta carbonizada.

Se planteó un material generado a partir del menor impacto ambiental posible, por lo que se excluyó la impregnación y la pirolisis fue reemplazada por carbonización hidrotermal, puesto que según el análisis de ciclo de vida realizado por Loya (2017) estas serían las etapas de mayor impacto.

El material realizado por medio de carbonización hidrotermal cumple con la función de adsorber los metales plomo (II), cadmio (II) y cobre (II), sin embargo, con distintas eficiencias utilizando la adsorción con carbón activado comercial como referencia. Por una parte, en la adsorción de plomo (II) CC adsorbió 99,1% lo adsorbido con CA, pero la eficiencia de CC disminuyó al adsorber cadmio (II) y en mayor medida al adsorber cobre (II) siendo los porcentajes adsorbidos con respecto a la adsorción con CA 69,1% y 61,4% respectivamente. Sin embargo, sus propiedades podrían ser mejoradas por medio de un lavado del material con un activante que no genere impacto negativo en el medioambiente, como lo es el peróxido de hidrógeno (Xue y col., 2012). Liu y Zhang (2009) encontraron que la eliminación de metales pesados mediante carbonizado de carbonización hidrotermal es controlada principalmente mediante interacciones entre iones metálicos en disolución y grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie del adsorbente, estos grupos funcionales existen en la superficie del material, en forma de grupos hidroxilo y carboxilo (Sevilla y col., 2011), por lo que Xue y col. (2012) encontró que peróxido de hidrógeno aumenta esos grupos funcionales que contienen oxígeno, mejorando así la capacidad de adsorción de metales del agua. La eliminación de metales pesados por distintos tipos de materiales carbonizados se correlaciona directamente con la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno (Uchimiya y col., 2011). Los grupos carboxilo en la superficie pueden formar complejos de la siguiente forma (Wang y col., 2007)



El material, según los resultados, tuvo una capacidad de eliminación de metales con el siguiente orden $Pb > Cd > Cu$, de la misma manera que lo obtuvo Xue y col. (2012) para las adsorciones individuales, siendo considerablemente mayores las adsorciones del nombrado trabajo gracias al uso de peróxido de hidrógeno como activante. Por otra parte, según Xue y col. (2012) se espera que este resultado cambie para la adsorción en competencia, puesto que las condiciones de adsorción cambian, interviniendo la fuerza iónica en la adsorción (Navarro, 2006), por lo tanto, para que el estudio sea más completo, se debería realizar en competencia entre los metales y también con otros componentes que existen en la naturaleza, para conocer con certeza cómo afectan al proceso.

Respecto a la adsorción individual, ésta no siguió el orden de las electronegatividades de los metales, siendo este valor para plomo, el metal mayormente adsorbido, de 2,33, pero cadmio (1,69), a pesar de tener menor electronegatividad que cobre (1,9) fue adsorbido en mayor cantidad en ambos materiales. La efectiva adsorción de plomo frente a los otros dos metales puede deberse a la diferencia en la electronegatividad, pero también a que este metal tiene un radio hidratado menor a los otros dos (4,02 Å), cuyos valores son similares: para cobre es 4,2 Å y para cadmio 4,26 Å, en los cuales la esfera de hidratación puede impedir que sean adsorbidos por una superficie. Sin embargo, la diferencia de estos valores puede ser considerada marginal si tenemos en cuenta otras variables: La carga efectiva de los iones sería más representativa de la diferencia existente en las adsorciones, puesto que tienen el siguiente orden $Pb(II) > Cd(II) > Cu(II)$, que se correlacionaría a lo obtenido en las adsorciones.

Uno de los factores que aumentan o disminuyen la capacidad de intercambio catiónico es el tipo de cationes cambiables, su naturaleza puede modificar la capacidad de cambio en función de su carga y tamaño. Si se adsorben cationes di o trivalentes aumentan la capacidad de cationes de cambio o puede también bloquear posiciones de cambio si el catión tiene un gran tamaño. En este caso, cobre, cadmio y plomo son divalentes por lo tanto, no influiría esta variable.

La intensidad con la que los cationes son adsorbidos depende de la carga y el radio del ión hidratado, cuyos valores se consideran similares para los tres cationes utilizados. Sin embargo, la carga efectiva, es decir, la carga real de los cationes, influiría en la diferencia en las adsorciones en los dos materiales.

Para conocer con mayor profundidad las características y propiedades de la coronta carbonizada por medio de carbonización hidrotermal es necesario realizar otros estudios que indiquen la composición del material, el área total de superficie, la carga total, y los componentes de la superficie del material, siendo probado idealmente en un ambiente natural para conocer la influencia de la fuerza iónica de otros componentes del medio y los cationes en competencia.

4 CONCLUSIONES

- Según los análisis previos realizados, el material inicial coronta de maíz no contiene cantidades significativas de cobre, cadmio ni plomo que distorsionen los ensayos, siendo el total presente menor al 0,02% del total ofrecido en los procesos de adsorción, por lo tanto, podría utilizarse sin riesgo de contaminación del medio con estos elementos.
- El rendimiento del carbonizado seleccionado es de aproximadamente 34%, similar a la bibliografía consultada. Por otra parte, los otros dos materiales de carbonizados de coronta de maíz obtuvieron rendimientos diferentes, de valores menor y mayor al carbonizado seleccionado.
- Durante el proceso de carbonización hidrotermal las partículas disminuyeron su tamaño y aumentaron su porosidad, pero mantuvieron su estructura amorfa. A diferencia del carbón activado comercial, que tiene una estructura porosa ordenada.
- El carbonizado seleccionado (CC2) tiene una estructura similar a los otros dos carbonizados, sin embargo, difiere en que dentro de su estructura existen partículas esféricas de aproximadamente 7 μm de diámetro formadas por la degradación térmica de la celulosa durante la carbonización hidrotermal, cuya estructura es posible que haya influido en la mayor adsorción. Las adsorciones del material seleccionado son medias según bibliografía, encontrando valores de adsorción muy diversos: menores, similares y mayores.

- El pH óptimo de adsorción en condiciones controladas es 5,0 para plomo (II) y cobre (II) y 7,0 para cadmio (II). A mayores pH se crean complejos hidroxilados, por lo que disminuye la adsorción, por otra parte, a pH menores existe mayor competencia para llenar los sitios de la superficie adsorbente, por lo que también disminuye la adsorción.
- Respecto a las masas estudiadas, las adsorciones fueron similares en carbón activado y coronta carbonizada para plomo (II), no así para cobre (II) y cadmio (II) en las que fue menor en coronta carbonizada.
- La cinética de adsorción de plomo (II), cadmio (II) y cobre (II) en coronta carbonizada y carbón activado alcanza el equilibrio a las 2 horas. Tomando como referencia la cantidad de metal adsorbida en carbón activado comercial, coronta carbonizada adsorbe aproximadamente 99,1% del plomo (II) adsorbido en carbón activado. Para cadmio (II) y cobre (II), son 69,1% y 61,4% respectivamente.
- Fue posible obtener un material con un menor impacto ambiental que adsorbe concentraciones medias de plomo (II), cadmio (II) y cobre (II). Sus propiedades podrían ser mejoradas por medio de lavado con peróxido de hidrógeno, que aumenta los grupos funcionales hidroxilo y carboxilo.
- Se recomienda para estudios futuros la realización de adsorciones en competencia, además de sumar otras variables, como la fuerza iónica para conocer el efecto sobre el proceso de adsorción. Por otra parte, se recomienda que existan pruebas en muestras de agua naturales, donde existen otras variables que podrían afectar en la adsorción. Otros estudios sugeridos son los que tienen como objetivo conocer la composición de los materiales y su superficie, el área total superficial y la carga total.

5 REFERENCIAS

- Abdullah, N., Yusof, N., Lau, W., Jaafar, J. y Ismail, A. (2019). Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 17-38.
- Abenza, D. P. (2012). *Evaluación de efectos de varios tipos de biochar en suelo y planta*. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Abiazem, C. V., Williams, A. B., Inegbenebor, A. I., Onwordi, C. T., Ehi-Eromosele, C. O. y Petrik, L. F. (2019). *Adsorption of lead ion from aqueous solution unto cellulose nanocrystal from cassava peel*. Documento presentado en Journal of Physics: Conference Series.
- Ahmed, M. y Ahmaruzzaman, M. (2016). A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering* 10: 39–47.
- Alaba, P. A., Oladoja, N. A., Sani, Y. M., Ayodele, O. B., Mohammed, I. Y., Olupinla, S. F., y col.. (2018). Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 1651-1672.
- Ali, H., Khan, E. y Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., y col.. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Azimi, A., Azari, A., Rezakazemi, M., y Ansarpour, M. (2017). Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, 4 (1): 37–59.
- Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M.-M., y Antonietti, M. (2009). Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9644-9654.
- Bachmann, T., Friese, K., y Zachmann, D. (2001). Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration*, 73(2), 75-86.
- Barwick, M., y Maher, W. (2003). Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia. *Marine Environmental Research*, 56(4), 471-502.
- Borji, H., Ayoub, G. M., Bilbeisi, R., Nassar, N., y Malaeb, L. (2020). How effective are nanomaterials for the removal of heavy metals from water and wastewater?. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(7), 1-35.
- Bottom, R. (2008). Thermogravimetric analysis. En P. Gabbott (Ed.), *Principles and Applications of Thermal Analysis* (3, 87-118). Blackwell Publishing.
- Bradl, H. (2005). Sources and origins of heavy metals. *Interface Science and Technology* (Vol. 6, pp. 1-27): Elsevier.

- Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., y col.. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 148, 702-712.
- Castro, D., Rosas-Laverde, N. M., Aldás, M. B., Almeida-Naranjo, C. E., Guerrero, V. H. y Pruna, A. I. (2021). Chemical modification of agro-industrial waste-based bioadsorbents for enhanced removal of Zn (II) ions from aqueous solutions. *Materials*, 14(9), 2134.
- Caviedes Rubio, D. I., Delgado, D. R., y Olaya Amaya, A. (2016). Remoción de metales pesados comúnmente generados por la actividad industrial, empleando macrófitas neotropicales. *Producción + Limpia*, 11(2), 126-149.
- Concilco Alberto, E., Moreno Reséndez, A., García Carrillo, M., Quiroga Garza, H. M., y Ángel García, O. (2018). Influencia del biocarbón aplicado al suelo sobre atributos de rendimiento y calidad de avena forrajera. *Terra Latinoamericana*, 36(3), 221-228.
- Córdoba, J. A., Salcedo, E., Rodríguez, R., Zamora, J. F., Manríquez, R., Contreras, H., y col. . (2013). Caracterización y valoración química del olote: degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas. *Revista Latinoamericana de Química*, 41(3), 171-184.
- Chan, K., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A., y Joseph, S. (2008). Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research*, 46(5), 437-444.
- DeForest, D. K., Brix, K. V., y Adams, W. J. (2007). Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: the inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology*, 84(2), 236-246.
- Degraeve, N. (1981). Carcinogenic, teratogenic and mutagenic effects of cadmium. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 86(1), 115-135.
- Devi, P., y Kumar, P. (2020). Concept and application of phytoremediation in the fight of heavy metal toxicity. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 12(6), 795-804.
- Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., y Rea, G. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), 2216-2224.
- Emongor, V. (2007). Biosorption of lead from aqueous solutions of varied pH by kale plants (*Brassicca oleraceae* var. *acephala*). *Journal of Agricultural, Food and Environmental Sciences*, 1(2), 1-8.
- Farinelli, G., Minella, M., Pazzi, M., Giannakis, S., Pulgarin, C., Vione, D., y col. . (2020). Natural iron ligands promote a metal-based oxidation mechanism for the Fenton reaction in water environments. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122413.
- Food and Agriculture Organization. (8 de septiembre de 2016). *Las perspectivas de la cosecha mundial mejoran para los cultivos de maíz, trigo y arroz*. Recuperado de <http://www.fao.org/news/story/en/item/431766/icode/>
- Food and Agriculture Organization. (2019). FAOSTAT, *Datos sobre alimentación y agricultura*. <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC>.
- Fontmorin, J.-M., y Sillanpää, M. (2015). Bioleaching and combined bioleaching/Fenton-like processes for the treatment of urban anaerobically digested sludge: Removal of heavy metals and improvement of the sludge dewaterability. *Separation and Purification Technology*, 156, 655-664.

- Fu, F., y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.
- Fuertes, A., Arbestain, M. C., Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., Fiol, S., López, R., y col.. (2010). Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Soil Research*, 48(7), 618-626.
- Galán, E., y Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 48-60.
- García-Rosales, G., y Colín-Cruz, A. (2010). Biosorption of lead by maize (*Zea mays*) stalk sponge. *Journal of Environmental Management*, 91(11), 2079-2086.
- García, C., Moreno, J., Hernández Fernández, M. T., y Polo, A. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. En Valladares, F. (Ed.), *Ciencia y Medio Ambiente*:125-138.
- Gehrke, I., Geiser, A., y Somborn-Schulz, A. (2015). Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, 1.
- Ghasemi, M., Naushad, M., Ghasemi, N., y Khosravi-Fard, Y. (2014). Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2193-2199.
- Goodman, L., Hardman, J., y Limbird, L. (2011). Goodman and Gilman's The Pharmacological Basis of Therapeutics. McGraw-Hill. New York.
- Guiotoku, M., Hansel, F. A., Novotny, E. H., y Maia, C. M. B. d. F. (2012). Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of cellulose. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47(5), 687-692.
- Gunatilake, S. (2015). Methods of removing heavy metals from industrial wastewater. *Methods*, 1(1), 14.
- Initiative, I. B. (2018). *Biochar feedstocks*. Recuperado de <https://biochar-international.org/biochar-feedstocks/>.
- Järup, L., Hellström, L., Alfvén, T., Carlsson, M. D., Grubb, A., Persson, B., y col.. (2000). Low level exposure to cadmium and early kidney damage: the OSCAR study. *Occupational and Environmental Medicine*, 57(10), 668-672.
- Jayakumar, D., Daisy, T., Kalaiselvi, J., Mahalakshmi, P. y Soumiya, V. (2020). A Theoretical study on the microbial fuel cells technology for waste water treatment along with heavy metal reduction and power generation using nano catalysts. *Aut Aut Research Journal*. 11(6):93-98.
- Kabata-Pendias, A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils *Heavy Metals* (pp. 3-18): Springer.
- Kambo, H., y Dutta, A. (2014). *Hydrothermal carbonization (HTC): an innovative process for the conversion of low quality lignocellulosic biomass to hydrochar for replacing coal*. Documento presentado en las actas de la Novena Conferencia Anual de Energía Verde (IGEC-IX), Tianjin, China May.
- Kambo, H. S., y Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45, 359-378.
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química*, 26(1-2), 37-40.

- Kumar, B., Smita, K., Cumbal, L., Debut, A., Galeas, S., y Guerrero, V. H. (2016). Phytosynthesis and photocatalytic activity of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles using the Andean blackberry leaf. *Materials Chemistry and Physics*, 179, 310-315.
- Kumar, S., Loganathan, V. A., Gupta, R. B., y Barnett, M. O. (2011). An assessment of U (VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2504-2512.
- Kumar, U. (2006). Agricultural products and by-products as a low cost adsorbent for heavy metal removal from water and wastewater: A review. *Scientific Research and Essays*, 1(2), 033-037.
- Kurniawan, T., Chan, G., Lo, W., y Babel, S. (2006). Técnicas de tratamiento físico-químico para aguas residuales cargadas de metales pesados. *Revista de Ingeniería Química*, 118(1-2), 83-98.
- Lagos, K. J., Marinkovic, B. A., Debut, A., Vizuete, K., Guerrero, V. H., Pardo, E., y col. . (2021). Towards Iron-Titanium Oxide Nanostructures from Ecuadorian Black Mineral Sands. *Minerals*, 11(2), 122.
- Lehmann, J. (2017). Terra Preta de Indio. En Lal, R. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science* (pp. 2316-2319). CRC Press.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., y col. . (2011). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*, 2(1), 71-106.
- Liu, Z., y Balasubramanian, R. (2014). Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): a comparative evaluation. *Applied Energy*, 114, 857-864.
- Liu, Z., y Zhang, F.-S. (2009). Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 933-939.
- Londoño-Franco, L. F., Londoño-Muñoz, P. T., y Muñoz-García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145-153.
- Loya González, D. (2017). *Optimización de la producción de carbón activado a partir de pericarpio de maíz (Zea mays) mediante los análisis de ciclo de vida y de superficie de respuesta*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Maarof, H. I., Daud, W. M. A. W., y Aroua, M. K. (2017). Recent trends in removal and recovery of heavy metals from wastewater by electrochemical technologies. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(4), 359-386.
- Maksoud, M. A., Elgarahy, A. M., Farrell, C., Ala'a, H., Rooney, D. W., y Osman, A. I. (2020). Insight on water remediation application using magnetic nanomaterials and biosorbents. *Coordination Chemistry Reviews*, 403, 213096.
- Mathuriya, A. S., & Yakhmi, J. V. (2014). Microbial fuel cells to recover heavy metals. *Environmental Chemistry Letters*, 12(4), 483–494.
- Mehta, D., Mazumdar, S., y Singh, S. (2015). Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 244-265.
- Navarro, A. E. (2006). Propiedades ácido-básicas de Lentinus edodes y cinética de biosorción de Cadmio (II). *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 2(2), 47-54.

- Novotny, V. (1995). Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. En Förstner U., Salomons W., Mader P (Ed.), *Heavy Metals. Environmental Science*. (pp. 33-52): Springer.
- Onwu, F.K y Ogah, S.P. I. (2010). Studies on the effect of pH on the sorption of cadmium (II), nickel (II), lead (II) and chromium (VI) from aqueous solutions by African white star apple (*Chrysophyllum albidum*) shell. *African Journal of Biotechnology*, 9(42), 7086-7093.
- Opeolu, B. O. (2009). Utilization of maize (*Zea mays*) cob as an adsorbent for lead (II) removal from aqueous solutions and industrial effluents. *African Journal of Biotechnology*, 8(8).
- Park, J.-H., Ok, Y. S., Kim, S.-H., Cho, J.-S., Heo, J.-S., Delaune, R. D., y col. . (2016). Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. *Chemosphere*, 142, 77-83.
- Pineda-Gómez, P., Coral, D. F., Ramos-Rivera, D., y Rosales-Rivera, A. (2011). Estudio de las propiedades térmicas de harinas de maíz producidas por tratamiento térmico-alcalino. *Ingeniería y Ciencia*, 7(14), 119-142.
- Rulkens, W., Grotenhuis, J., y Tichý, R. (1995). Methods for cleaning contaminated soils and sediments. En Förstner U., Salomons W., Mader P. (eds) *Heavy Metals. Environmental Science* (pp. 165-191). Springer.
- Sánchez, C., Egüés, I., García, A., Llano-Ponte, R., y Labidi, J. (2012). Lactic acid production by alkaline hydrothermal treatment of corn cobs. *Chemical Engineering Journal*, 181, 655-660.
- Sevilla, M., y Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9), 2281-2289.
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., y Fuertes, A. B. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, 35(7), 3152-3159.
- Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568.
- Sud, D., Mahajan, G., y Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review. *Bioresource Technology*, 99(14), 6017-6027.
- Teh, C. Y., Budiman, P. M., Shak, K. P. Y., y Wu, T. Y. (2016). Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(16), 4363-4389.
- Uchimiya, M., Wartelle, L. H., Klasson, K. T., Fortier, C. A., y Lima, I. M. (2011). Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2501-2510.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., y Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.
- Vera, L., Uguña, M. F., García, N., Flores, M., Vázquez, V., y Aloma, I. (2016). Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. *Afinidad*, 73(574).
- Vinodhini, R., y Narayanan, M. (2008). Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish *Cyprinus carpio* (Common carp). *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5(2), 179-182.

- Viñuela, E. (2015). Características generales de los elementos trazas evaluación según CODEX Alimentarius. Food and Agriculture Organization.
- Wang, H., Zhou, A., Peng, F., Yu, H., y Yang, J. (2007). Mechanism study on adsorption of acidified multiwalled carbon nanotubes to Pb (II). *Journal of Colloid and Interface Science*, 316(2), 277-283.
- Weber, K., y Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261.
- Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., y Bajda, T. (2019). Removal of heavy metals and metalloids from water using drinking water treatment residuals as adsorbents: A review. *Minerals*, 9(8), 487.
- Wu, X., Li, C., Lv, Z., Zhou, X., Chen, Z., Jia, H., y col. . (2020). Positive effects of concomitant heavy metals and their redoxates on hexavalent chromium removal in microbial fuel cells. *Royal Society of Chemistry Advances*, 10(26), 15107-15115.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., y col. . (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200, 673-680.
- Zamora-Ledezma, C., Negrete-Bolagay, D., Figueroa, F., Zamora-Ledezma, E., Ni, M., Alexis, F., y col. . (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, 101504.
- Zhao, M. Y., Enders, A., y Lehmann, J. (2014). Short-and long-term flammability of biochars. *Biomass and Bioenergy*, 69, 183-191.
- Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., y Zhang, H. (2010). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 650-656.
- Zhu, Y., Fan, W., Zhou, T., y Li, X. (2019). Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of The Total Environment*, 678, 253-266.
- Zúñiga, F. B. (1999). *Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados* (Vol. 1). Universidad Autónoma de Yucatán.

6 ANEXO

Soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl)

Para el control de pH fue necesario realizar soluciones de NaOH y HCl 0,1 M. Para realizar la disolución de NaOH, se hicieron los siguientes cálculos:

NaOH 99% pureza

$$1M = 40 \text{ g}$$

$$99\% = 4 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ M} = 4\text{g}$$

$$100\% = 4,04 \text{ g}$$

$$4,04 \text{ g} = 1 \text{ L}$$

$$\mathbf{2,02 \text{ g} = 0,5 \text{ L}}$$

Para hacer una disolución 0,1 M de 500 mL de NAOH se necesitan 2,02 g de sal. Por otra parte, para la realización de una disolución de HCl 0,1M:

HCl 37% volumen

$$1 \text{ mol HCl} = 36,46 \text{ g}$$

$$\frac{37 \text{ mL de HCl}}{100 \text{ mL disolución}} * 100$$

$$x \text{ mol HCl} = 44,03 \text{ g}$$

$$\rightarrow x = 1,2076 \text{ mol}$$

$$\text{Densidad (20°C)} = 1,19 \text{ g mL}^{-1}$$

$$1,19 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = \frac{x \text{ g}}{37 \text{ mL}} \rightarrow x = 44,03 \text{ g}$$

$$\frac{1,2076 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 12,076 \text{ M}$$

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

$$12,076 \text{ M} * X = 0,1 \text{ M} * 0,5 \text{ L}$$

$$x = 0,00414 \text{ L} = \mathbf{4,14 \text{ mL}}$$

Entonces, para 500 mL de disolución 0,1 M de HCl se necesitan 4,14 mL de HCl concentrado.

Cálculo soluciones utilizada como adsorbato (plomo, cadmio y cobre)**Disolución de Pb(II)**

$$200 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{g}}{1 \text{ L}} = \frac{0,2 \text{ g}}{1 \text{ L}}$$

$$[\text{Pb(II)}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$$

$$V_{\text{total}} = 20 \text{ mL} \cdot 4 = 80 \text{ mL}$$

$$\text{MM}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331,2 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{MM Pb} = 207,2 \text{ g mol}^{-1}$$

Para 250mL:

$$\frac{0,2 \text{ g}}{1 \text{ L}} = \frac{x}{0,25 \text{ L}} \rightarrow x = 0,05 \text{ g de Pb}$$

$$331,2 \text{ g de sal} = 207,2 \text{ g Pb}$$

$$X \text{ g de sal} = 0,05 \text{ g Pb}$$

$$\mathbf{X = 0,07996 \text{ g de sal de plomo}}$$

Disolución de Cd(II)

$$[\text{Cd(II)}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$$

$$290,41 \text{ g de sal} = 112,41 \text{ g Cd}$$

$$V_{\text{total}} = 20 \text{ mL} \cdot 4 = 80 \text{ mL}$$

$$X \text{ g de sal} = 0,05 \text{ g Cd}$$

$$\text{MM}(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 290,41 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mathbf{X = 0,1292 \text{ g de sal de cadmio}}$$

$$\text{MM Cd} = 112,41 \text{ g mol}^{-1}$$

Disolución de Cu (II)

$$[\text{Cu(II)}] = 200 \text{ mgL}^{-1}$$

$$259,55 \text{ g de sal} = 63,55 \text{ g de Cu}$$

$$V_{\text{total}} = 20 \text{ mL} \cdot 4 = 80 \text{ mL}$$

$$X \text{ g de sal} = 0,05 \text{ g}$$

$$\text{MM}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 259,55 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\mathbf{X = 0,2042 \text{ g de sal de cobre}}$$

$$\text{MM Cu} = 63,55 \text{ g mol}^{-1}$$