

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Título de disertación:

Evaluación de la capacidad adsorbente de biomaterial elaborado a partir de la tusa de maíz *Zea mays* var. Tusilla para la retención de níquel y cadmio en aguas artificialmente contaminadas.

Disertación previa a la obtención del título de Química

Nombre del estudiante: Karina Dayana Analuisa Atiencia

Quito, 2023

**CERTIFICACIÓN DEL DOCENTE-DIRECTOR DEL TRABAJO DE
INTEGRACIÓN CURRICULAR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
CARRERA DE QUÍMICA**

Yo, Julio César Vinueza Galarraga con cédula de identidad 1709164980, certifico que el presente trabajo de integración curricular *Evaluación de la capacidad adsorbente de biomaterial elaborado a partir de la tusa de maíz Zea mays var. Tusilla para la retención de níquel y cadmio en aguas artificialmente contaminadas* elaborado por la estudiante Karina Dayana Analuisa Atiencia con cédula de identidad 1726588237 ha concluido de conformidad con las normas establecidas de la Pontificia Universidad Católica del Ecuador; por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Dr. Julio César Vinueza Galarraga

Director de la disertación

Quito 21, de junio de 2023

*A mis padres y hermano, quienes supieron estar incluso en los momentos de oscuridad e
incertidumbre.*

En cada obstáculo que se presente, espero estar a su lado.

AGRADECIMIENTOS

A ti María, mi querida mamá, por ser la persona más pura y gentil que tengo en mi vida, quien siempre me ha apoyado y ha creído en mí, incluso en los momentos de mayor oscuridad. Gracias a los consejos, valores y enseñanzas que me has brindado durante toda mi vida, puedo ser diferente. No me alcanza el tiempo ni la vida para agradecerte, por eso eres la persona a quien dedico con mayor emoción este logro.

A ti Joel, mi amado padre, por acompañarme durante este camino y apoyarme en todo lo que estuviera a tu alcance. Tu esfuerzo y dedicación para que nunca nos faltara nada y así pudiera cumplir mi meta de ser profesional no fueron en vano. Solo puedo agradecer tu compañía y protección en cada obstáculo que afrontaba. Espero algún día poder devolver un poco del sacrificio y, sobre todo, del cariño que me has dado.

A ti Carlos, mi hermano y compañero de aventuras, por ser mi ejemplo a seguir, mi amigo y la persona que siempre me ha apoyado en todas las formas posibles, con quien he compartido mis alegrías y tristezas. Te agradezco por siempre haber estado ahí para mí cuando te necesitaba y lograr sacarme una sonrisa de las peores situaciones, pues eres el refugio en mis momentos de calamidad.

A mis compañeros y amigos, en especial, Karen y Wagner, por su apoyo día a día y con quienes he compartido gratos momentos. Ustedes volvieron más amena esta travesía. Seguramente nos encontraremos de nuevo.

A mis profesores Amanda Cevallos y Pablo Pozo por compartir su pasión por la química y, en especial a mi director Julio Vinueza, quien además de brindarme su conocimiento y tutoría, me ofreció su amistad.

A Pame, Gaby y David por brindarme las facilidades para llevar a cabo el desarrollo experimental de mi trabajo de disertación, sin su apoyo y consejos, se hubiera convertido en una tarea muy difícil de realizar.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. METALES PESADOS	3
1.1.1. CADMIO	3
1.1.2. NÍQUEL.....	5
1.2. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA	6
1.3. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER 6	6
1.4. TUSA DE MAÍZ.....	6
1.5. OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS.....	7
1.5.1. OBJETIVO GENERAL.....	7
1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	7
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	8
2.1.1. RECOLECCIÓN, MOLIENDA Y TAMIZAJE	8
2.1.2. ACTIVACIÓN DE LA MUESTRA	8
2.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BIOADSORBENTE	9
2.2.1. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD EN ESTUFA	9
2.2.2. DETERMINACIÓN DE CENIZA.....	9
2.2.3. ESPECTROSCOPÍA IR.....	10
2.3. ELABORACIÓN DE LOS SISTEMAS CON BIOMATERIAL ADSORBENTE	10
2.4. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS.....	11

2.4.1. SOLUCIONES DE CADMIO	11
2.4.2. SOLUCIONES DE NÍQUEL	11
2.5. PERCOLACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y LECTURA MEDIANTE AAS	11
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	12
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE.....	12
3.2. ANÁLISIS DE INFRARROJO.....	13
3.3. PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y MASA DE LOS METALES.....	14
3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	26
4. CONCLUSIONES.....	31
5. RECOMENDACIONES.....	32
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33
7. ANEXOS	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Espectro IR de la tusa de maíz.....	13
Figura 2.	Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de cadmio con biomaterial lavado con agua	15
Figura 3.	Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de cadmio con biomaterial lavado con etanol al 30%.....	17
Figura 4.	Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de níquel con biomaterial lavado con agua	18
Figura 5.	Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de níquel con biomaterial lavado con etanol al 30%.....	19
Figura 6.	Promedio de la masa de cadmio retenida en la tusa de maíz lavada con agua	21
Figura 7.	Promedio de la masa de cadmio retenida en la tusa de maíz lavada con etanol al 30%	22
Figura 8.	Promedio de la masa de níquel retenida en la tusa de maíz lavada con agua	23
Figura 9.	Promedio de la masa de níquel retenida en la tusa de maíz lavada con etanol al 30%	25
Figura 10.	Isotermas de Langmuir de Cd y Ni lavados con agua	27
Figura 11.	Isotermas de Langmuir de Cd y Ni lavados con etanol al 30%	28
Figura 12.	Isotermas de Freundlich de Cd y Ni lavados con agua	29
Figura 13.	Isotermas de Freundlich de Cd y Ni lavados con etanol al 30%.....	29

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Porcentajes de humedad y ceniza de la tusa de maíz.	12
Tabla 2. Promedio de remoción de cadmio en el biomaterial lavado con agua	14
Tabla 3. Promedio de remoción de cadmio en el biomaterial lavado con etanol al 30%	15
Tabla 4. Promedio de retención de níquel en el biomaterial lavado con agua	17
Tabla 5. Promedio de retención de níquel en el biomaterial lavado con etanol al 30%	18
Tabla 6. Promedio de masa retenida de Cd usando el biomaterial lavado con agua	20
Tabla 7. Promedio de masa retenida de Cd usando el biomaterial lavado con etanol al 30%	21
Tabla 8. Promedio de masa retenida de Ni usando el biomaterial lavado con agua	23
Tabla 9. Promedio de masa retenida de Ni usando el biomaterial lavado con etanol al 30 %	24
Tabla 10. Constantes del modelo de isoterma Langmuir y correlaciones de regresión lineal	29
Tabla 11. Constantes del modelo de isoterma Freundlich y correlaciones de regresión lineal	30

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1.	Cálculo del porcentaje de humedad de la tusa de maíz.....	38
Anexo 2.	Porcentaje de humedad realizado por triplicado	38
Anexo 3.	Cálculo del porcentaje de ceniza de la tusa de maíz	38
Anexo 4.	Porcentaje de ceniza realizado por triplicado.....	39
Anexo 5.	Curva de calibración de cadmio.....	39
Anexo 6.	Curva de calibración de níquel	40
Anexo 7.	Recolección de la tusa de maíz	40
Anexo 8.	Tamizaje de la muestra	41
Anexo 9.	Lavados de la tusa de maíz	41
Anexo 10.	Filtración del material.....	41
Anexo 11.	Secado en la estufa de la muestra.....	42
Anexo 12.	Elaboración de los sistemas de bioadsorción	42
Anexo 13.	Sistema de adsorción en la cámara de vacío	42

RESUMEN

Los metales pesados se encuentran en la naturaleza, pero una vez que ingresa a la cadena trófica se convierten en un peligro para los seres vivos. Por un lado, el cadmio influye directamente en los sistemas enzimáticos de las células e induce la deficiencia nutricional en las plantas junto con el estrés oxidativo mientras que, la exposición a níquel provoca afecciones en el sistema respiratorio e inmunitario. Existen varios métodos para la remoción de estos metales como son el intercambio iónico, separación por membrana y precipitación química, pero estos procesos son costosos y tienen como remanente lodos tóxicos. Por tal motivo, el uso de residuos industriales, como la tusa de maíz, es una alternativa atractiva por su bajo costo y eficacia, donde se empleó tusa de maíz *Zea mays* var. Tusilla como biomaterial adsorbente, misma que se caracterizó por FT-IR y se sometió a lavados de agua y etanol al 30%. Después, se colocó 1 g del material en cada jeringa y se percolaron soluciones acuosas contaminadas con cadmio y níquel para posteriormente, leer el percolado mediante espectroscopía de absorción atómica (AAS). De manera general, se obtuvo una remoción de 100% en concentraciones menores o iguales a 10 mg/L de cadmio mientras que, en níquel fue en contracciones menores o iguales a 15 mg/L con el lavado de agua y 7 mg/L con el de etanol. Dicha remoción se debe a la formación de complejos entre los grupos funcionales de la celulosa y los metales pesados. Además, se comparó la capacidad de adsorción del biomaterial mediante isotermas, mismas que indicaron la afinidad del proceso de adsorción por el al modelo de Langmuir. Por lo tanto, la tusa de maíz es una opción accesible y atrayente para la remoción de metales pesados.

Palabras clave: adsorción, cadmio, níquel, isotermas, Langmuir.

ABSTRACT

Heavy metals are found in nature, but once they enter the food chain, they become a danger to living beings. On one hand, cadmium directly affects the enzymatic systems of cells and induces nutritional deficiency in plants along with oxidative stress, while exposure to nickel causes disorders in the respiratory and immune systems. There are several methods for the removal of these metals, such as ion exchange, membrane separation, and chemical precipitation, but these processes are costly and result in toxic sludge as residue. For this reason, the use of industrial waste, such as corn cob, is an attractive alternative due to its low cost and effectiveness. In this study, corn cob waste (*Zea mays* var. Tusilla) was used as an adsorbent biomaterial, which was characterized by FT-IR and subjected to water and 30% ethanol washes. Then, 1 g of the material was placed in each syringe, and aqueous solutions contaminated with cadmium and nickel were percolated through it. The resulting effluent was subsequently analyzed using atomic absorption spectroscopy (AAS). In general, a 100% removal was achieved for cadmium concentrations equal to or less than 10 mg/L, while for nickel, the removal was achieved for concentrations equal to or less than 15 mg/L with water washing and 7 mg/L with ethanol washing. This removal is due to the formation of complexes between the functional groups of cellulose and the heavy metals. Furthermore, the adsorption capacity of the biomaterial was compared using isotherms, which indicated the affinity of the adsorption process according to the Langmuir model. Therefore, corn cob waste is an accessible and appealing option for the removal of heavy metals.

Keywords: adsorption, cadmium, nickel, isotherms, Langmuir.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. METALES PESADOS

Los metales pesados son aquellos elementos que, de forma general, presenten una densidad específica mayor a 5 g/cm^3 (Jaishankar et al., 2014); estos se encuentran de forma innata en la naturaleza y pueden ser esenciales como: cobre, níquel, zinc y hierro; y, no esenciales como: cadmio, mercurio y plomo. En cuanto a los esenciales, estos se relacionan a los metales que requiere el cuerpo humano para cumplir sus funciones biológicas, siempre y cuando no se encuentren en concentraciones altas, que puedan ocasionar afecciones a la salud. Por otro lado, el grupo de los no esenciales, son todos aquellos metales que no presentan ninguna función biológica por lo que, su incidencia dentro de un organismo conlleva al deterioro del mismo junto con una serie de enfermedades relacionadas a cada metal en específico (Santos et al., 2018).

Si bien, gran parte de estos metales se encuentran como componentes naturales de la corteza terrestre, el ser humano ha sido el causante de que, la concentración de estos, aumentara significativamente en las últimas décadas debido a procesos de industrialización, agricultura y minería; actividades que se volvieron esenciales para el desarrollo tecnológico de la sociedad (Ahmad et al., 2021).

De forma específica, los metales de níquel y cadmio son ampliamente utilizados en industrias como la galvanoplastia y baterías de cadmio-níquel, en los fertilizantes fosfatados empleados en el sector agrícola, en aleaciones y en la minería; llegando a los cuerpos de agua mediante descargas de aguas residuales (Gupta et al., 2003).

1.1.1. CADMIO

Es el séptimo metal pesado con mayor toxicidad según la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), el cual una vez que ingresa en el cuerpo humano, se bioacumula y no es posible su remoción. Una de las características distintivas del cadmio es que, influye directamente en los

sistemas enzimáticos de las células e induce la deficiencia nutricional en las plantas junto con el estrés oxidativo (Jaishankar et al., 2014).

Al ser el cadmio un metal de transición, provoca daño tisular oxidativo ya que, estos metales actúan como catalizadores en las reacciones oxidativas de macromoléculas. Esto debido a que el cadmio pertenece a los metales redox inactivos, que son los responsables de la disminución de antioxidantes de las células, particularmente, de las enzimas que presentan tioles (Rani et al., 2014).

El mecanismo de toxicidad del cadmio recae principalmente en las células, pues este presenta facilidad para unirse a los ligandos de aspartato, histidina, glutamato y cisteína, lo que ocasiona un déficit de hierro. Además, dicho mecanismo puede ser multifactorial afectando varios tejidos y sistemas como cardiovascular, nervioso y gastrointestinal (Jaishankar et al., 2014; Rani et al., 2014).

En Ecuador, la contaminación por cadmio presenta gran problemática, pues este metal se localiza especialmente en suelos agrícolas y, por ende, en las plantaciones del sur del país. En la región costera, se encuentra principalmente en la provincia del Guayas con concentraciones que varían de 0,66 a 2,59 mg de cadmio por kg de suelo, siendo la causa principal, el riego de agua rica en cadmio para aplicación de pesticidas en los sembríos (Pilco & García, 2021).

Ahora bien, si la concentración en peso seco, según la norma de calidad ambiental del recurso suelo para uso agrícola, se encuentra sobre los 2 mg/kg, es decir, si sobrepasa este límite máximo permisible, representa un riesgo para la producción y, por ende, para la salud (Ministerio del Ambiente, 2003).

De manera análoga, si la concentración de cadmio en el agua destinada para uso agrícola es mayor a 0,05 mg/L, esta excedería el límite máximo permisible establecido en la normativa volviéndose un peligro para la vegetación y ganadería (Ministerio del Ambiente, 2003).

Existen varios tratamientos convencionales que remueven el cadmio de aguas contaminadas como intercambio iónico, separación por membrana y precipitación química. Sin embargo, la implementación de estos métodos tiene falencias marcadas como producción de lodos tóxicos, alto consumo energético

y costo de mantenimiento (Lin et al., 2015).

1.1.2. NÍQUEL

Este metal pesado se encuentra en la naturaleza a bajas concentraciones, siendo sus fuentes naturales las emisiones volcánicas, los meteoritos y en sí, los tipos de suelos. La forma química en la el níquel está presente en la corteza terrestre es como óxidos y sulfuros (Das et al., 2018).

Las enfermedades y problemas médicos que ocasiona este metal en las personas dependen directamente de la dosis y la duración de la exposición. Por un lado, cuando la exposición es por inhalación debido a una toxicidad inducida en el ámbito laboral, provoca afecciones en el sistema respiratorio e inmunitario mientras que, las personas que entran en contacto con artículos niquelados pueden desarrollar dermatitis alérgica (Ventura et al., 2012).

Sin embargo, la forma más común de exposición de níquel es por su ingesta ya sea mediante contaminación de agua potable y/o alimentos. Esto genera estrés oxidativo y daño mitocondrial por el deterioro de potencial, disminución de la concentración de ATP y destrucción del ADN mitocondrial (Genchi et al., 2020).

Por tal razón, el límite máximo permisible de níquel para aguas de consumo humano y uso doméstico que solamente necesita desinfección es de 0,025 mg/L mientras que, el límite de descarga al sistema de alcantarillado público es de 2 mg/L (Ministerio del Ambiente, 2003).

Las principales formas de descarga de níquel a la atmósfera es por la extracción del mismo o por procesos industriales, donde destacan las centrales eléctricas, la fabricación de caucho y plástico, baterías de níquel-cadmio y galvanoplastia (Das et al., 2018).

En cuanto a su remoción, los principales métodos que se suelen emplear son ósmosis inversa, reducción química y electrodiálisis, pero, de igual forma que en la remoción de cadmio, su implementación no es factible en su totalidad (Narayanan et al., 2014).

De manera general, los procesos de potabilización que se llevan a cabo en Ecuador utilizan métodos convencionales, donde se emplean aireación, coagulación, floculación, sedimentación y desinfección con cloro, dependiendo del origen del agua y de los cambios estacionales (Cipriani-Avila et al., 2020). Sin embargo, de manera análoga a los métodos detallados anteriormente para la remoción de níquel y cadmio, se generan lodos tóxicos por lo que, el uso de residuos industriales de bajo costo se ha convertido en una alternativa prometedora para la adsorción de metales pesados.

1.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA

Es una técnica analítica empleada en la determinación de la cantidad de ciertos elementos en una muestra. Su principio se basa en que los átomos e iones gaseosos absorben luz a una longitud de onda característica para generar una señal medible. Entonces, cuando se proporciona esta longitud de onda específica, los electrones en el átomo se excitan y se mide la cantidad de luz absorbida. Dicha señal es proporcional a la concentración de esos átomos en el camino óptico (Agilent, 2023; Fernández et al., 2019).

1.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

El espectrómetro infrarrojo FT-IR se centra en las vibraciones atómicas de una molécula que absorbe frecuencias y energías específicas de la radiación infrarroja. Ahora bien, las moléculas se detectan y clasifican de acuerdo con su huella digital. La señal resultante se transmite o rebota en la superficie de la muestra analizada, donde se absorben longitudes de onda de energía específicas; posteriormente, el haz pasa al detector y luego a la computadora para el procesamiento de las señales con transformada de Fourier (Undavalli et al., 2021).

1.4. TUSA DE MAÍZ

En Ecuador, el maíz (*Zea mays*) es uno de los cultivos con mayor interés de producción debido a su implementación como materia prima en la agroindustria. Además, según el reporte del Banco Central del Ecuador en 2019, el sector agropecuario aporta el 9,63% con \$9.626.014 al PIB (Producto Interno Bruto), convirtiéndose en el cuarto sector de mayor importancia económica para

el Ecuador (Sánchez et al., 2019). Así mismo, la producción de maíz en 2019 fue de 1,5 millones de toneladas métricas (Statista, 2022).

Por tanto, la cantidad de residuos generados en el país es significativa, donde el 57% del total de residuos generados son orgánicos, de los cuales la mayoría no tiene un método de aprovechamiento como es el caso de la tusa de maíz, misma que se quema una vez que se retiran sus granos, provocando daños ambientales (Huisman H, 2021; Lesme et al., 2020).

La utilización de la tusa de maíz como biomaterial adsorbente se debe a su composición, misma que contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y una pequeña cantidad de lignina. En cuanto a la celulosa, ésta corresponde a un polímero de cadena lineal, constituida por unidades de anhidroglucosa junto con grupos hidroxilos, aldehídos, éter y carboxilo, los cuales son grupos funcionales activos que tienen la capacidad de formar complejos con los iones metálicos de cadmio y níquel en soluciones acuosas, permitiendo así, su remoción del agua contaminada (Lin et al., 2015).

En base a lo expuesto, es evidente que, el aprovechamiento de la tusa de maíz como biomaterial adsorbente para la retención de metales pesados no se ha desarrollado completamente en el país. Por lo que, su implementación en el ámbito ambiental, presenta gran potencial por las cualidades detalladas anteriormente, mostrando una alta eficacia con bajo costo de implementación.

1.5. OBJETIVOS GENERAL Y ESPECÍFICOS

1.5.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad adsorbente de la tusa de maíz *Zea mays* var. Tusilla para la retención de níquel y cadmio en aguas artificialmente contaminadas.

1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Elaborar sistemas con biomaterial adsorbente para la retención de cadmio y níquel.

Determinar que las cantidades retenidas de níquel y cadmio en el material adsorbente estén por encima de 2 y 0,05 mg/L, respectivamente, mediante

espectroscopía de absorción atómica (AAS).

Comparar la capacidad del biomaterial adsorbente frente a la retención de cada metal, níquel y cadmio, mediante isoterma.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

2.1.1. RECOLECCIÓN, MOLIENDA Y TAMIZAJE

En cuanto a la recolección de las tusas de maíz *Zea mays* var. Tusilla, estas se obtuvieron en el cantón La Concordia, provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas. Posterior a esto, se trituraron las tusas de maíz en un molino de martillos ALPA hasta obtener un tamaño de partícula menor a 0,5 cm, seguido la pulverización de la muestra con un molino Spice and Herb Grinder, donde se obtuvo un tamaño de partícula inferior 1 mm. Una vez que se pulverizó todo el material, este se tamizó empleando un tamiz SOILTEST, INC. con tamaño de apertura de 425 μm .

2.1.2. ACTIVACIÓN DE LA MUESTRA

2.1.2.1. AGUA

Se pesaron 25 g de muestra tamizada en la balanza semianalítica BOECO Germany, y se añadieron 500 mL de agua Tipo 1. Dicha mezcla permaneció con calentamiento hasta ebullición y agitación durante una hora en la plancha de calentamiento/agitación OVAN, donde se procuró mantener el volumen del agua añadiendo agua caliente cuando se requería. Posteriormente, se dejó en reposo hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se filtró al vacío empleando la bomba de vacío MILIPORE. Por último, se secó la muestra en la estufa MEMMERT a 45°C durante 24 horas.

2.1.2.2. ETANOL AL 30%

Se pesaron 25 g de muestra tamizada en la balanza semianalítica BOECO Germany, y se añadieron 500 mL de etanol al 30%. Esta mezcla permaneció en agitación por 6 horas en la plancha de calentamiento/agitación OVAN; después, se

filtró al vacío empleando la bomba de vacío MILIPORE y se secó en la estufa MEMMERT a 45°C durante 24 horas.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BIOADSORBENTE

2.2.1. DETERMINACIÓN DE HUMEDAD EN ESTUFA

Se siguió el método Soil Sampling and Methods of Analysis (1933), por lo que se taró una cápsula de porcelana a 105 ± 5 °C por una hora en la estufa MEMMERT; una vez concluido el tiempo, se llevó la cápsula al desecador hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Posterior a esto, se pesó la cápsula en la balanza analítica METTLER TOLEDO, luego se taró la misma y se pesó 5 g de tusa de maíz. Después, se colocó la cápsula con la muestra en la estufa a 105 ± 5 °C por una hora; transcurrido el tiempo, se sacó la cápsula y se la colocó en el desecador hasta que alcanzó la temperatura ambiente para posteriormente, pesar la cápsula con la muestra seca en la balanza analítica. El procedimiento se realizó por triplicado.

$$\%H = \frac{(A - B) * 100}{C}$$

Donde:

A= Peso de la cápsula tarada + Peso de la muestra (g)

B= Peso de la cápsula tarada + Peso de la muestra seca (g)

C= Peso de la muestra (g)

2.2.2. DETERMINACIÓN DE CENIZA

Se colocó el crisol y su tapa vacía en la mufla Thermolyne a 105 -110 °C durante una hora, luego estos se secaron y colocaron en el desecador hasta que alcanzó la temperatura ambiente. Se pesó el crisol y la tapa vacía en la balanza analítica METTLER TOLEDO, se taró y se pesaron 2 g de la tusa de maíz para nuevamente searla en la mufla a 105 °C por una hora; transcurrido este tiempo, se retiró la tapa del crisol y se aumentó la temperatura a 375 °C por una hora. Después, se aumentó la temperatura a 550 °C durante una hora, se retiró el crisol

y su tapa de la mufla y se los colocó en el desecador para enfriarlos. Finalmente, se pesó el crisol en la balanza analítica. El procedimiento se realizó por triplicado.

$$\% \text{ Ceniza} = [(A - C)/(B)] * 100$$

Donde:

A= Peso final del crisol con la muestra después de la calcinación (g)

B= Peso de la muestra (g)

C= Peso del crisol vacío tarado con tapa (g)

2.2.3. ESPECTROSCOPIA IR

Se empleó el Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR PERKIN ELMER SYSTEM SPECTRUM BX II con el compartimiento ATR (Reflectancia Total Atenuada) para lo cual, se encendió el computador y se ingresó al acceso directo "Spectrum", luego en el recuadro "Login" se escogió la opción *Spectrum BX FT-IR*. Posteriormente, se aseguró que la prensa del accesorio ATR estuviera en contacto con la muestra. Después, se eligió la opción "Instrument" seguido de "Monitor" y se anotó el valor de la energía. Luego, se escogió la opción "Instrument" y "Scan Background"; se escogió el rango de 4000 a 500 cm⁻¹ y se configuró para 10 scans. Una vez que se obtuvo el espectro de fondo, se colocó 0,5 mg de la tusa de maíz sin activación y se bajó la prensa del ATR. Por último, se seleccionó la opción "Instrument" seguida de la opción "SCAN SIMPLE" al mismo rango de número de onda empleado en el escaneo de fondo. Este procedimiento se repitió con la muestra de tusa de maíz activada con agua y etanol al 30%.

2.3. ELABORACIÓN DE LOS SISTEMAS CON BIOMATERIAL ADSORBENTE

Se taró un vaso que sostenía una jeringa de 5 mL y, dentro de esta se pesó 1 g de tusa de maíz activada en la balanza analítica METTLER TOLEDO. Posteriormente, se anotó el peso y se comprimió la muestra con el émbolo de la misma jeringa evitando que esta se desparrame. El procedimiento se repitió por

triplicado para cada concentración y, para cada tipo de activación; agua y etanol al 30%.

2.4. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS CONTAMINADAS CON METALES PESADOS

2.4.1. SOLUCIONES DE CADMIO

Para la curva de calibración se prepararon soluciones estándar con concentraciones de 0.03, 0.05, 0.1, 0.3 y 1 mg/L a partir del estándar de cadmio AccuStandard, Lot: 221035003, 1000 µg/mL, 2-5% Nitric acid.

Para los sistemas con biomaterial adsorbente activado con agua se prepararon soluciones acuosas de 15, 18, 20, 22 y 25 mg/L. Mientras que, para los sistemas con biomaterial adsorbente activado con etanol al 30%, se prepararon soluciones de 15, 20, 21, 22 y 23 mg/L a partir del estándar de 1000 µg/mL. Todas las soluciones se agitaron usando el agitador multiuso Vortexer

2.4.2. SOLUCIONES DE NÍQUEL

Para la curva de calibración se prepararon soluciones estándar con concentraciones de 0.3, 1.0, 3.0 y 5.0 mg/L a partir del estándar de níquel AccuStandard, Lot: 218065088, 1000 µg/mL, 2-5% Nitric acid.

Para los sistemas con biomaterial adsorbente activado con agua se prepararon soluciones acuosas de 17, 19, 21, 23 y 25 mg/L. Mientras que, para los sistemas con biomaterial adsorbente activado con etanol al 30%, se prepararon soluciones de 10, 13, 15, 17 y 20 mg/L a partir del estándar de 1000 µg/mL. Todas las soluciones se agitaron usando el agitador multiuso Vortexer.

2.5. PERCOLACIÓN DE LAS SOLUCIONES Y LECTURA MEDIANTE AAS

Las jeringas que contenían 1g de la muestra activada se colocaron en el sistema múltiple de vacío Waters, donde la parte interna de este poseía una gradilla con viales de plástico de 15 mL. Después se añadieron 23 mL de solución acuosa contaminada con metal ya sea de cadmio o níquel a través del sistema con biomaterial adsorbente; esto se realizó al vacío empleando la bomba de vacío MILIPORE. Posteriormente, el percolado se filtró utilizando embudos y papel filtro;

el filtrado se leyó mediante espectroscopía de absorción atómica de llama (AAS), donde se utilizó la mezcla aire-acetileno como oxidante y combustible, respectivamente.

Para la lectura de las soluciones filtradas, en primera instancia se leyeron los estándares para la curva de calibración y, una vez que se obtuvo un coeficiente de correlación mayor a 0.999, se procedió con la lectura de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL BIOADSORBENTE

En cuanto a los porcentajes de ceniza y humedad de la tusa de maíz fueron de:

Tabla 1. Porcentajes de humedad y ceniza de la tusa de maíz.

Parámetro	Promedio	Otros estudios	Fuente
Cenizas %	4,1941	3,74-7,33	(Amador & Boschini, 2000)
Humedad %	9,3812	11,54-14,63	(Romero, 2019)

En la tabla 1 se observa que, los porcentajes de humedad y ceniza de la tusa de maíz tuvieron valores de 9,3812% y 4,1941%, respectivamente. Donde, el porcentaje de ceniza se encontró en el rango de 3,74 a 7,33% presentado por otros estudios (Amador & Boschini, 2000). Dicho resultado es favorable pues, aquellos porcentajes altos de ceniza presentan una elevada cantidad de impurezas que afectan directamente en el proceso de bioadsorción (Moreira et al., 2022).

De la misma forma, el porcentaje de humedad de 9,3812% en comparación con otras investigaciones (Romero, 2019) se encontró por debajo del rango de 11,54 a 14,63% lo cual es favorable porque la humedad es un factor crítico en la bioadsorción, donde valores bajos de humedad presentan mayor facilidad para la

obtención de partículas más finas y homogéneas. Por otro lado, porcentajes altos de humedad pueden generar crecimiento bacteriano y formación de aglomerados que afectan en la conservación del material en el tiempo (Moreira et al., 2022). Ahora bien, este valor bajo de humedad se debe al proceso de secado que se someten las mazorcas antes de retirar sus granos.

3.2. ANÁLISIS DE INFRARROJO

Los espectros IR tanto de la tusa de maíz sin lavar como lavada con agua y etanol al 30 % se muestran en la Figura 1.

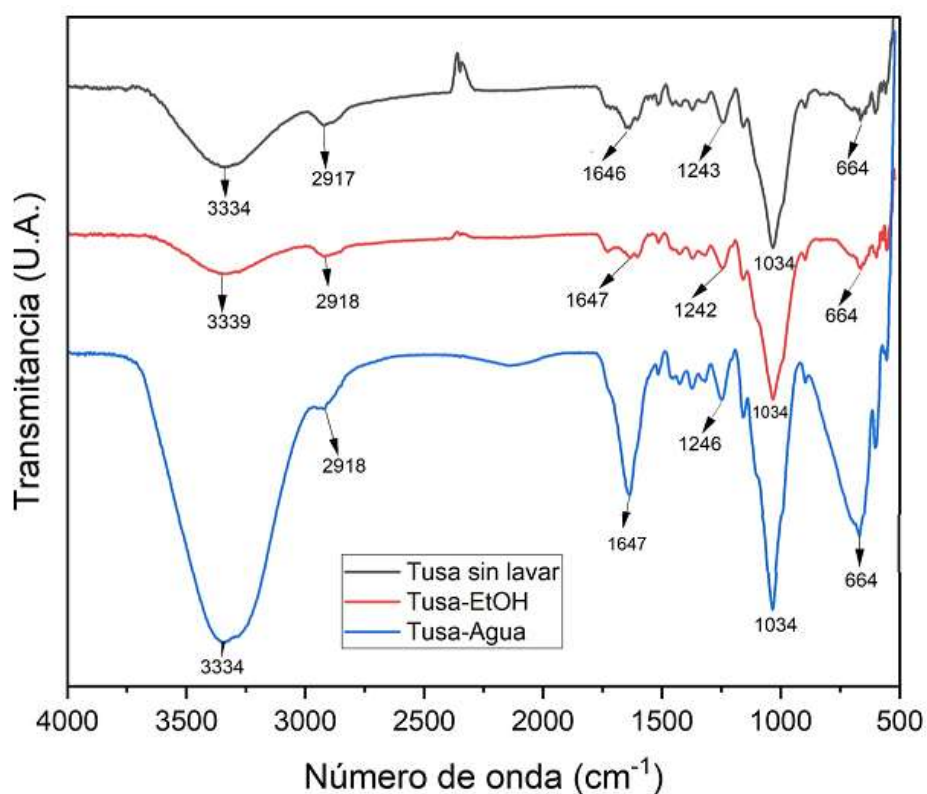


Figura 1. Espectro IR de la tusa de maíz

De manera general, el espectro IR de la tusa de maíz sin lavados y con lavados presentan los mismos picos porque no se modificó químicamente su estructura. Los picos, 3334 y 3339 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo que es más pronunciado y ancho en la tusa de maíz lavada con agua. Los picos más pequeños a 2918 y 2917 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-H de $-\text{CH}_2$. Los picos a 1646 y 1647 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de tijera O-H. Los picos en 1246, 1242, 1243, 1034 y 664 cm^{-1} se debe

a las vibraciones de flexión del hidroxilo del alcohol y la vibración de estiramiento del enlace C-O-C (Lin et al., 2015).

3.3. PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y MASA DE LOS METALES

En cuanto a los resultados obtenidos acerca del porcentaje de remoción y de masa retenida de cada metal en el biomaterial se tiene:

Tabla 2. Promedio de remoción de cadmio en el biomaterial lavado con agua

Concentración inicial [mg/L]	Masa Cd de la concentración inicial [ug]	Lectura [mg/L]	Masa Cd [ug]	Remoción [%]	Promedio Remoción [%]
10	230	<0,03	-	100	100
		<0,03	-	100	
		<0,03	-	100	
15	345	0,175	4,025	98,83	98,73
		0,184	4,232	98,77	
		0,213	4,899	98,58	
18	414	6,28	144,44	65,11	66,87
		5,32	122,36	70,44	
		6,29	144,67	65,06	
20	460	11,03	253,69	44,85	48,63
		10,575	243,23	47,13	
		9,22	212,06	53,90	
22	506	16	368	27,27	25,85
		16,26	373,98	26,09	
		16,68	383,64	24,18	
25	575	19,75	454,25	21,00	24,57
		19,16	440,68	23,36	
		17,66	406,18	29,36	

A partir de la Tabla 2, se observa que, existe una relación inversamente proporcional entre la concentración inicial de cadmio que se percola con el porcentaje de retención pues, a mayor concentración de solución contaminada con cadmio, menor será el porcentaje de retención. Esto se debe a que, los sitios activos o disponibles que se encuentran en la tusa de maíz ya llegaron a su saturación (Li et al., 2022).

Por tanto, a concentraciones menores o iguales a 10 mg/L se asume que existirá un 100% de retención porque al momento de leer la solución percolada, esta estuvo por debajo del límite de cuantificación. La Figura 2 muestra el efecto de la concentración inicial en la bioadsorción del cadmio.

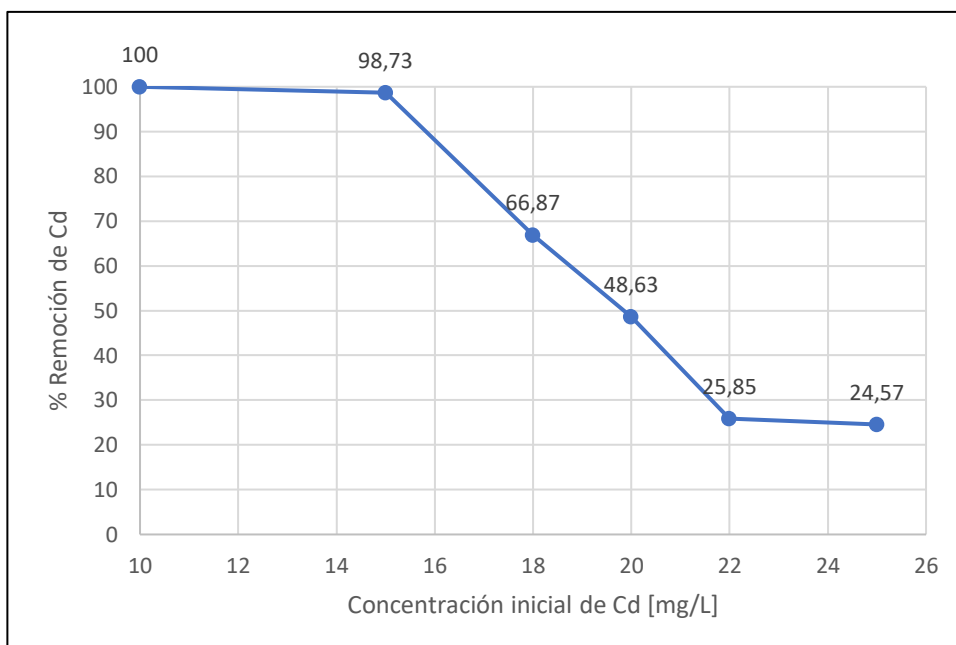


Figura 2. Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de cadmio con biomaterial lavado con agua

Ahora bien, en la Figura 2 también se muestra que, a concentraciones de 22 y 25 mg/L el porcentaje de remoción empieza a ser constante. Además, el punto de saturación fue a los 15 mg/L, donde el biomaterial adsorbió todo el cadmio presente en la solución.

Tabla 3. Promedio de remoción de cadmio en el biomaterial lavado con etanol al 30%

Concentración inicial [mg/L]	Masa Cd de la concentración inicial [ug]	Lectura [mg/L]	Masa Cd [ug]	Remoción [%]	Promedio Remoción [%]
10	230	<0,03	-	100	100
		<0,03	-	100	
		<0,03	-	100	
15	345	0,038	0,874	99,75	99,74
		0,036	0,828	99,76	

		0,043	0,989	99,71	
20	460	8,00	184	60,00	64,02
		6,59	151,57	67,05	
		7,00	161	65,00	
21	483	15,42	354,66	26,57	30,48
		13,7	315,1	34,76	
		14,68	337,64	30,10	
22	506	16,44	378,12	25,27	25,73
		16,3	374,9	25,91	
		16,28	374,44	26,00	
23	529	16,82	386,86	26,87	24,58
		18,42	423,66	19,91	
		16,8	386,4	26,96	

La Tabla 3 muestra que cuando el biomaterial es lavado con etanol al 30%, existe una ligera diferencia en cuanto al porcentaje de remoción de cadmio en relación al biomaterial lavado con agua, pues a los 15 mg/L se tiene un porcentaje de retención de 99,74% como se indica en la Tabla 3 mientras que, a esa misma concentración el porcentaje de remoción con el tratamiento de la tusa de maíz con agua fue de 98,73%. De igual manera, se estima que la máxima remoción se produce a concentraciones menores o iguales a 10 mg/L y que, a medida que aumenta la concentración, disminuye el porcentaje de remoción por el incremento de los iones de cadmio en relación a los sitios activos del biomaterial.

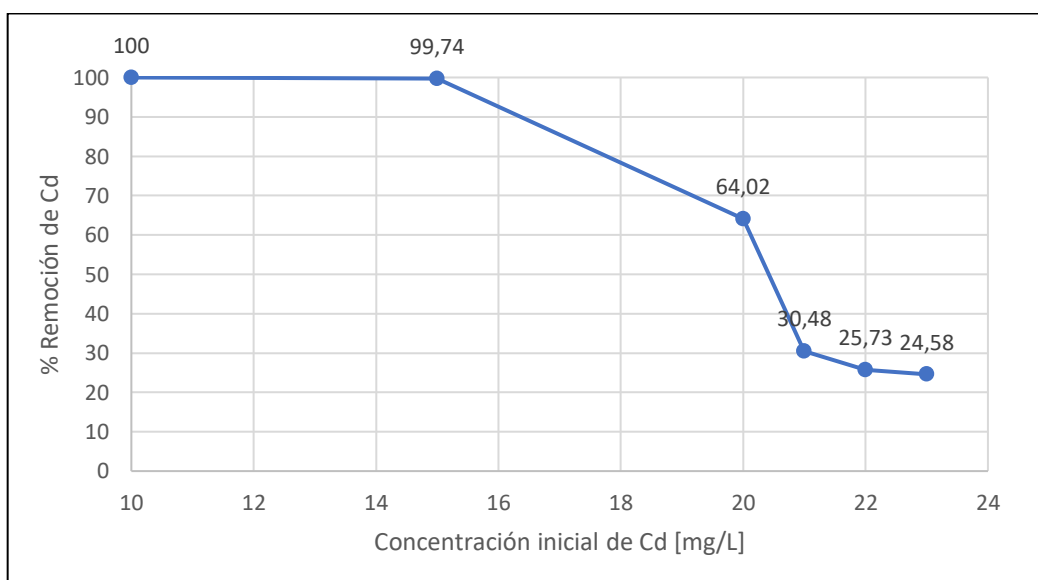


Figura 3. Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de cadmio con biomaterial lavado con etanol al 30%

La Figura 3 muestra que, a concentraciones de 22 y 23 mg/L el porcentaje de remoción se vuelve constante, evidenciado así que, en caso de aumentar la concentración, solo representaría un gasto porque la variación con respecto a dichas concentraciones no sería significativa.

Tabla 4. Promedio de retención de níquel en el biomaterial lavado con agua

Concentración inicial [mg/L]	Masa Ni [mg] de la concentración inicial	Lectura [mg/L]	Masa Ni [ug]	Remoción [%]	Promedio Remoción [%]
15	345	<0,03	-	100	100
		<0,03	-	100	
		<0,03	-	100	
17	391	0,344	7,91	97,98	98,01
		0,35	8,05	97,94	
		0,323	7,43	98,10	
19	437	1,569	36,09	91,74	92,94
		1,146	26,36	93,97	
		1,312	30,18	93,09	
21	483	4,491	103,29	78,61	77,80
		4,52	103,96	78,48	
		4,978	114,49	76,30	
23	529	9,33	214,59	59,43	58,42
		9,68	222,64	57,91	
		9,68	222,64	57,91	
25	575	19,15	440,45	23,40	23,79
		18,33	421,59	26,68	
		19,68	452,64	21,28	

En cuanto a la remoción de níquel con la tusa de maíz lavada con agua, en la Tabla 4 se observa que, a concentraciones menores o iguales a 15 mg/L la lectura realizada en AAS es menor al límite de cuantificación por lo que, se asume un 100% de remoción de níquel mientras que, a concentraciones mayores a 25 mg/L, la remoción será inferior a 23,79 % esto debido a que, el porcentaje aún no

se vuelve constante pero, experimentalmente no es factible seguir aumentando la concentración pues, los porcentajes de remoción serían muy bajos y poco rentables para su uso en el tratamiento de aguas contaminadas (Saeed et al., 2020).

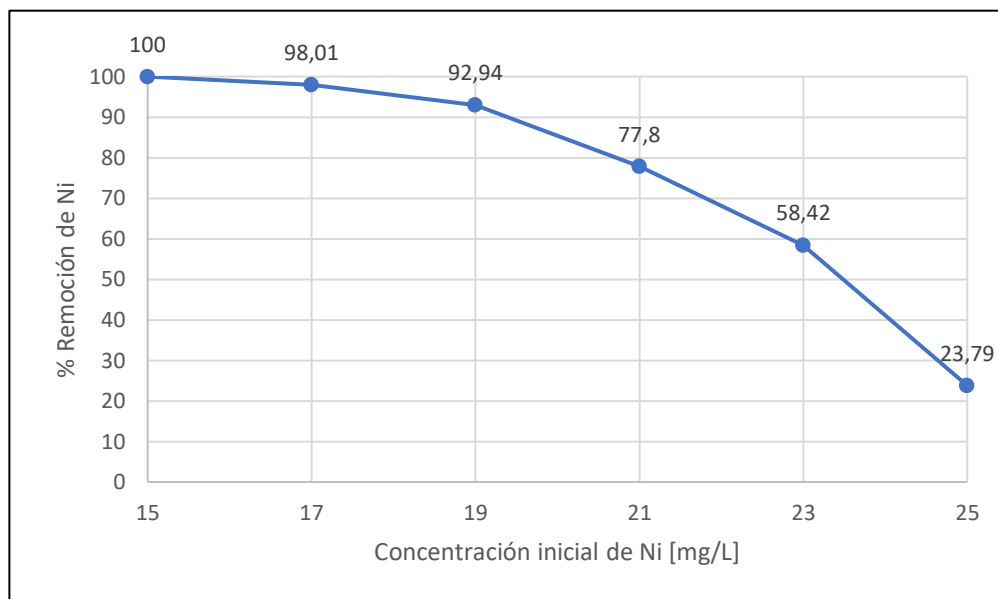


Figura 4. Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de níquel con biomaterial lavado con agua

En la Figura 4, se observa el decrecimiento del porcentaje de remoción de níquel a medida que aumenta la concentración, tal como sucedió en el caso de cadmio por lo que, los dos metales cumplen con esta tendencia indistintamente de su comportamiento único frente al biomaterial.

Tabla 5. Promedio de retención de níquel en el biomaterial lavado con etanol al 30%

Concentración inicial [mg/L]	Masa Ni [mg] de la concentración inicial	Lectura [mg/L]	Masa Ni [ug]	Retención [%]	Promedio Retención [%]
7	161	<0,03	-	100	100
		<0,03	-	100	
		<0,03	-	100	
10	230	0,538	12,37	94,62	94,48
		0,543	12,49	94,57	
		0,574	13,20	94,26	
13	299	2,533	58,26	80,52	80,72

		2,517	57,89	80,64	
		2,468	56,76	81,02	
15	345	4,409	101,41	70,61	69,06
		4,305	99,02	71,30	
		5,21	119,83	65,27	
17	391	11,025	253,58	35,15	36,96
		9,82	225,86	42,24	
		11,305	260,02	33,50	
20	460	14,785	340,06	26,08	28,93
		14,355	330,17	28,23	
		13,5	310,50	32,50	

En la Tabla 5, se observa una diferencia representativa del porcentaje de remoción de níquel entre el material lavado con etanol al 30% con respecto al lavado solamente con agua, pues el porcentaje es menor en el primer caso. Además, se tiene que a concentraciones menores o iguales a 7 mg/L existe una remoción total de níquel mientras que, a concentraciones mayores a 20 mg/L la remoción disminuye drásticamente en relación a la figura 3 que, al interpolar a dicha concentración se tiene una relación aproximada de 85%. Es decir, en el caso del níquel, el lavado de la tusa de maíz con agua mostró mayor eficacia.

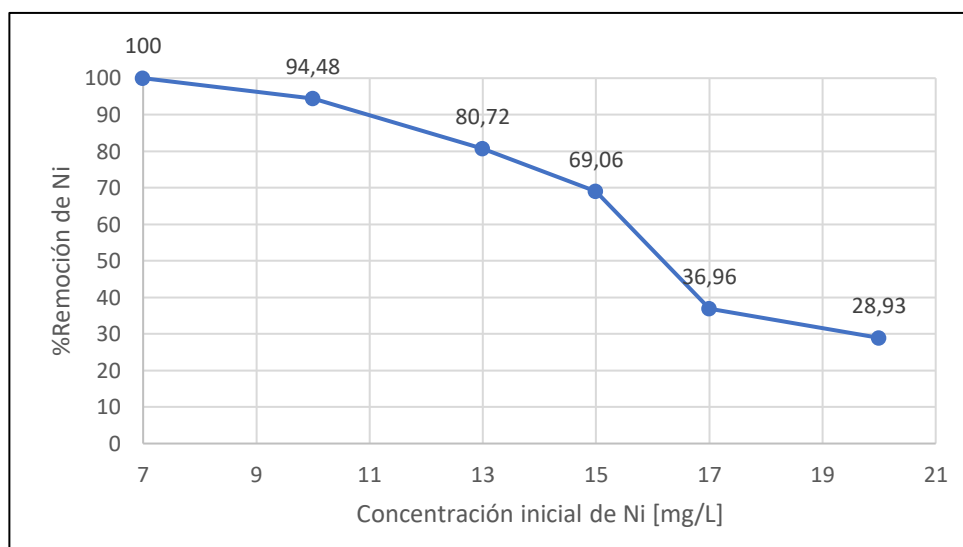


Figura 5. Efecto de la concentración inicial en la bioadsorción de níquel con biomaterial lavado con etanol al 30%

A partir de la concentración de 20 mg/L, el porcentaje de remoción de níquel empieza a ser constante como se observa en la Figura 5 pero, como se mencionó

este es significativamente menor en comparación con los resultados obtenidos con lavado de agua (Figura 4).

Ahora bien, otra manera de representar la cantidad de masa de cada metal retenida en la tusa de maíz es por medio de la masa que se pasa a través del sistema con el biomaterial adsorbente en comparación con la masa percolada leída por AAS.

Tabla 6. Promedio de masa retenida de Cd usando el biomaterial lavado con agua

Concentración inicial [mg/L]	Masa retenida Cd [µg]	Promedio masa retenida Cd [µg]
15	340,975	340,615
	340,768	
	340,101	
18	269,560	276,843
	291,640	
	269,330	
20	206,310	223,675
	216,775	
	247,940	
22	138,000	130,793
	132,020	
	122,360	
25	74,175	125,772
	134,320	
	168,820	

Como se puede observar en la Tabla 6, el promedio de la masa retenida de cadmio en la tusa de maíz lavada con agua es de 340,615 µg a una concentración de 15 mg/L, dicha masa retenida disminuye conforme aumenta la concentración como se observa en la Figura 6. Este comportamiento puede atribuirse a los iones de cadmio pues, si bien se esperaría que el promedio de masa retenida de cadmio se mantuviera constante o cercano al de la concentración de 15 mg/L porque la cantidad de grupos activos del material debería ser uniforme, esto no sucedió así y, más bien se pudo generar una clase de expulsión de los cationes de cadmio de algunos grupos activos. Esto se debe a que, a concentraciones iniciales bajas,

existen suficientes sitios de adsorción en la superficie de la tusa de maíz, pero a concentraciones altas, los sitios de adsorción efectivos son limitados (Pang et al., 2022).

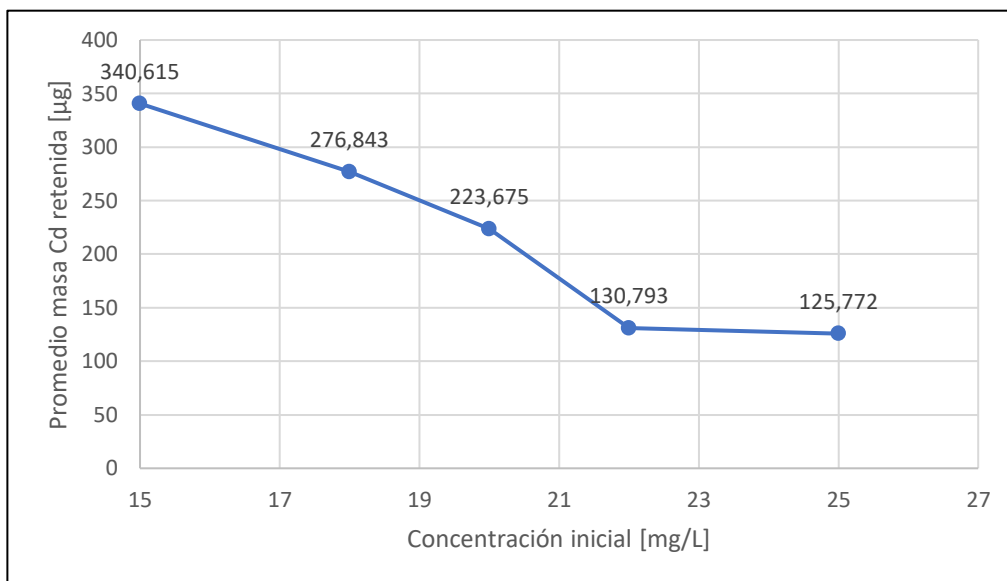


Figura 6. Promedio de la masa de cadmio retenida en la tusa de maíz lavada con agua

Por otro lado, la tendencia de la masa retenida en la tusa de maíz lavada con etanol al 30% es decreciente como se observa en la Tabla 7, donde la mayor retención de masa de cadmio fue de 344,103 µg a una concentración de 15 mg/L. De igual manera, en la Figura 7 se evidencia que la masa retenida de cadmio empieza a ser constante cuando alcanza aproximadamente los 130,027 µg de Cd por lo que se ha llegado al equilibrio (Lei et al., 2019).

Tabla 7. Promedio de masa retenida de Cd usando el biomaterial lavado con etanol al 30%

Concentración inicial [mg/L]	Masa retenida Cd [µg]	Promedio masa retenida Cd [µg]
15	344,126	344,103
	344,172	
	344,011	
20	276,000	294,477
	308,430	
	299,000	

21	128,340 167,900 145,360	147,200
22	127,880 131,100 131,560	130,180
23	142,140 105,340 142,600	130,027

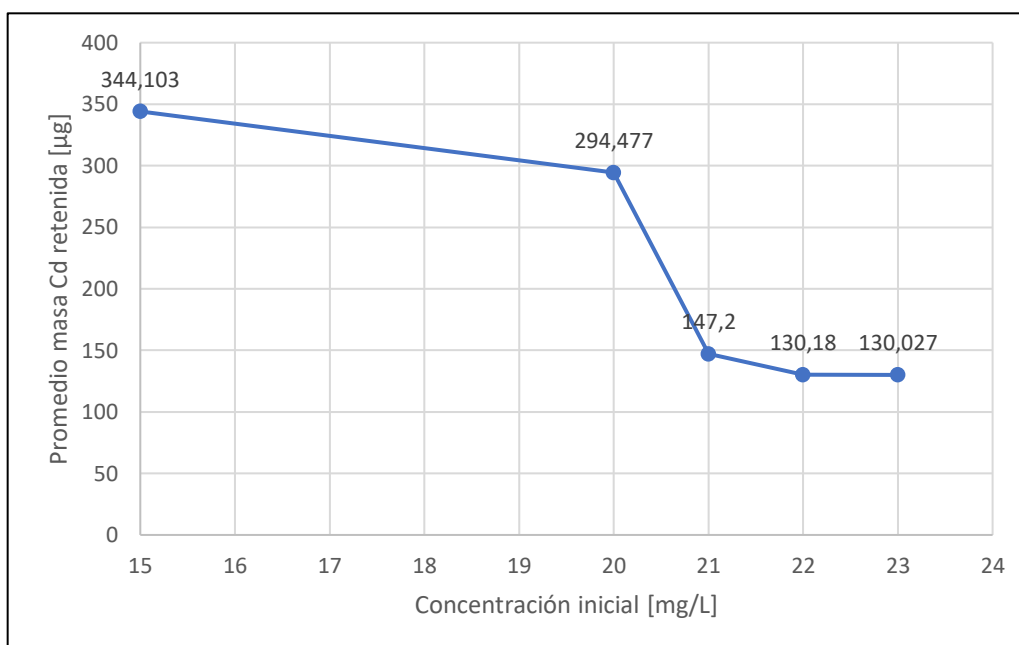


Figura 7. Promedio de la masa de cadmio retenida en la tusa de maíz lavada con etanol al 30%

En base a los resultados experimentales se tiene que, la masa máxima retenida de cadmio cuando el biomaterial es lavado ya sea con agua o con etanol al 30% no varía significativamente por lo que, el tipo de lavado no interfirió en la cantidad de masa retenida.

Por su parte, la masa de níquel retenida en la tusa tuvo un comportamiento diferente en relación a la de cadmio pues, como se detalla en la Tabla 8, a una concentración de 17 mg/L, se tiene 383,203 µg de Ni, pero a 19 mg/L, existe un ligero aumento a 406,126 µg de Ni y, nuevamente empieza el descenso de la masa de níquel retenida. Esta tendencia se visualiza de mejor manera en la figura 8.

Tabla 8. Promedio de masa retenida de Ni usando el biomaterial lavado con agua

Concentración inicial [mg/L]	Masa retenida Ni [μg]	Promedio masa retenida Ni [μg]
17	383,088	383,203
	382,950	
	383,571	
19	400,913	406,126
	410,642	
	406,824	
21	379,707	375,751
	379,040	
	368,506	
23	314,410	309,043
	306,360	
	306,360	
25	134,550	136,773
	153,410	
	122,360	

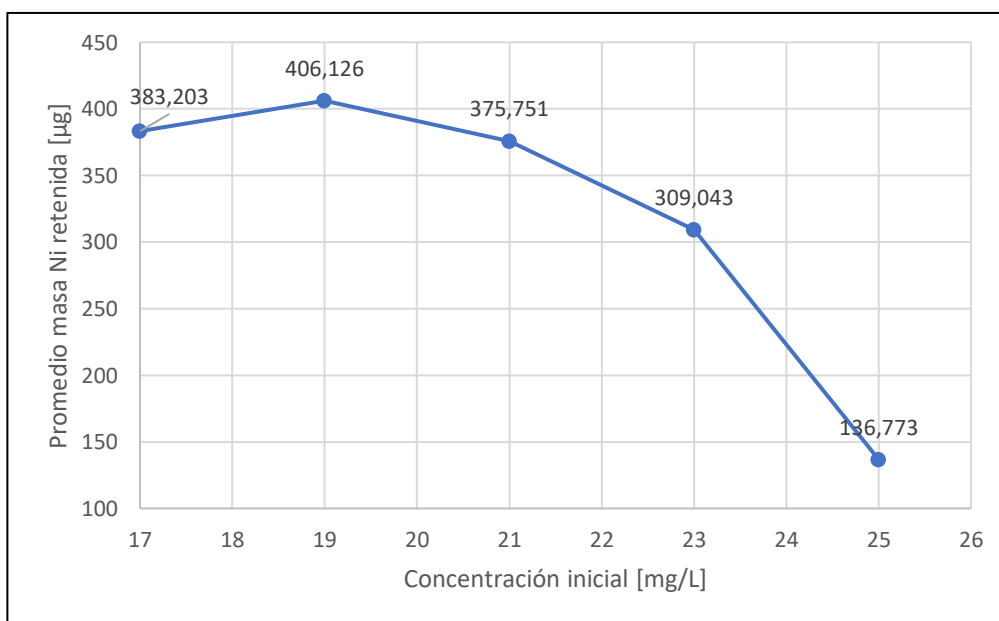


Figura 8. Promedio de la masa de níquel retenida en la tusa de maíz lavada con agua

La masa máxima retenida de níquel en la tusa lavada con etanol al 30% fue de 241,362 μg en la concentración de 13 mg/L. Además, tanto la Tabla 9 como la

Figura 9 detallan un aumento en la masa retenida de 10 a 13 mg/L, pero a partir de los 15 mg/L, esta tendencia decae hasta 133,093 μg .

Tabla 9. Promedio de masa retenida de Ni usando el biomaterial lavado con etanol al 30 %

Concentración inicial [mg/L]	Masa retenida Ni [μg]	Promedio masa retenida Ni [μg]
10	217,626	217,312
	217,511	
	216,798	
13	240,741	241,362
	241,109	
	242,236	
15	243,593	238,249
	245,985	
	225,170	
17	137,425	144,517
	165,140	
	130,985	
20	119,945	133,093
	129,835	
	149,500	

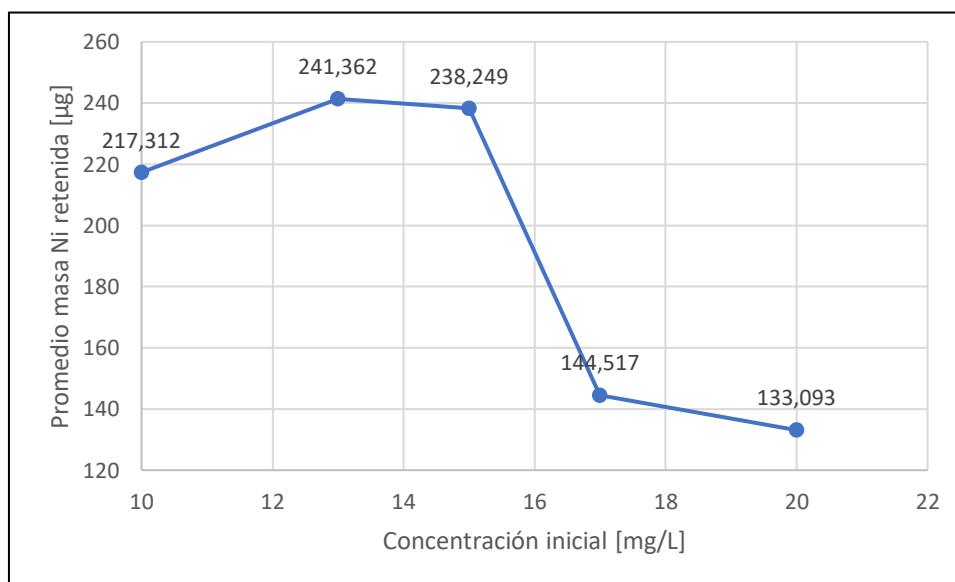


Figura 9. Promedio de la masa de níquel retenida en la tusa de maíz lavada con etanol al 30%

Por tanto, en el caso del níquel es evidente que la tusa lavada con agua retiene mayor cantidad de níquel en comparación con la tusa lavada con etanol, esto está acorde a las concentraciones que se emplearon en cada caso, pues a mayor concentración, mayor será la cantidad de níquel y, por ende, aumenta la masa retenida en la tusa (Pang et al., 2022).

Ahora bien, como se pudo observar en los resultados tabulados, la tusa de maíz tiene una alta capacidad de adsorción indistintamente del lavado con el cual se trató. Dichos lavados se realizaron porque la tusa de maíz por si sola presenta baja capacidad de adsorción por los enlaces de hidrógenos tanto intramoleculares como intermoleculares entre los grupos hidroxilo dentro de las cadenas de celulosa, mismos que se clasifican en paralelo y constituyen una estructura macromolecular cristalina que limita considerablemente la actividad de los grupos funcionales (Lin et al., 2015).

Otro propósito de los lavados es la eliminación de los desechos superficiales solubles en agua que pueden interferir en las propiedades de adsorción de la tusa de maíz. Es decir, exponen los grupos que son los encargados de reaccionar con los metales (Vaughan et al., 2001).

La composición de la tusa de maíz tiene un papel fundamental para la remoción de metales pesados, misma que posee principalmente celulosa, hemicelulosa y una cantidad pequeña de lignina. Por su parte, la celulosa es un polímero de cadena lineal que tiene unidades de anhidroglucosa y varios grupos activos como aldehídos, hidroxilos, carboxilo y éter; dichos grupos funcionales son los encargados de formar complejos con los metales pesados porque aportan un par de electrones (Lin et al., 2015; Vaughan et al., 2001).

Ahora, como el material empleado en la remoción de metales pesados es una matriz vegetal, este posee ciertas variables que no se pueden controlar y que afectan directamente en la remoción de los metales pesados. Una de estas es el tamaño de los sitios de adsorción disponibles y la homogeneidad de los mismos. Sin embargo, existen otras variables que se pudieron controlar como son el tamaño

de partícula del material, mismo que fue de 425 μm . Dicho tamaño tiene que ser pequeño pues, a medida que disminuye el tamaño de partícula, aumenta el área de superficie específica y, por ende, existe una mayor proporción de sitios de unión y una ruta de difusión interna más corta (Li et al., 2022).

Debido a que la remoción de metales pesados se realizó en sistemas de bioadsorción utilizando jeringas como columnas, existieron factores que no se lograron controlar en su totalidad, siendo el más importante el empaquetamiento que se realizaba al momento de comprimir el material; esto porque a mayor empaquetamiento, mayor tiempo de contacto, lo que resulta en una mejor remoción del metal pesado (Leung et al., 2010).

Por tanto, se procuró que la compresión de todos los filtros sean lo más cercanos entre sí para que, de este modo, el tiempo que tarda la solución acuosa en atravesar el biomaterial no sea demasiado variado, dando como resultados tiempos de retención en el rango de 18-25 minutos que, en base a anteriores investigaciones es un tiempo óptimo para la interacción de los metales con los sitios activos. Cabe señalar que, si bien incrementa la remoción del metal pesado cuando el tiempo de contacto es mayor, este consecuentemente llegará al equilibrio porque los sitios de adsorción tienden a saturarse (Li et al., 2022).

En base a todos los factores que afectan la adsorción y, que no pueden controlarse con facilidad debido a la matriz vegetal y al tipo de sistema bioadsorbente que se utilizó (Anexo 13), la desviación estándar y el coeficiente de variación tuvieron valores altos en ciertos casos alcanzando $\text{RSD} = 38,0944\%$ pero, dicho valor es coherente por la implementación de una metodología alternativa para la adsorción de metales pesados.

3.4. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se utilizaron isotermas de Langmuir y Freundlich para analizar la relación entre capacidad de adsorción y la concentración inicial. Por un lado, se empleó la isoterma de Langmuir para expresar la adsorción en una sola capa con superficie uniforme mientras que, se empleó la isoterma de Freundlich para describir la adsorción en una sola capa que se generan en la superficie no uniforme del material (Afroze et al., 2016).

La ecuación de Langmuir es la siguiente:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Donde,

C_e [mg/L] = Concentración en equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción.

Q_e [mg/g] = Capacidad de adsorción en equilibrio.

Q_m [mg/g] = Capacidad máxima de adsorción.

K_L = Constante de adsorción de Langmuir relacionada a la energía de adsorción.

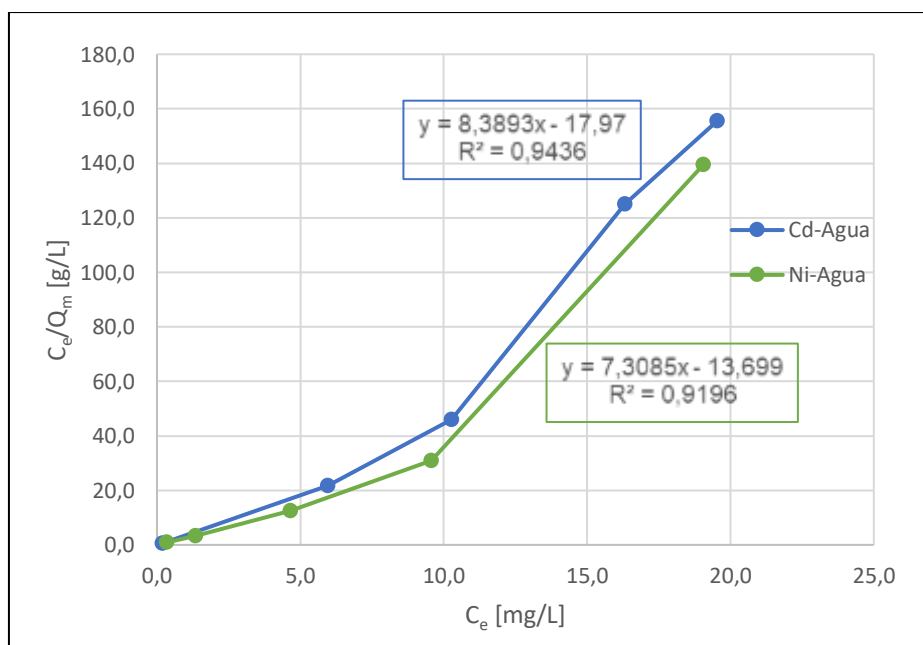


Figura 10. Isotermas de Langmuir de Cd y Ni lavados con agua

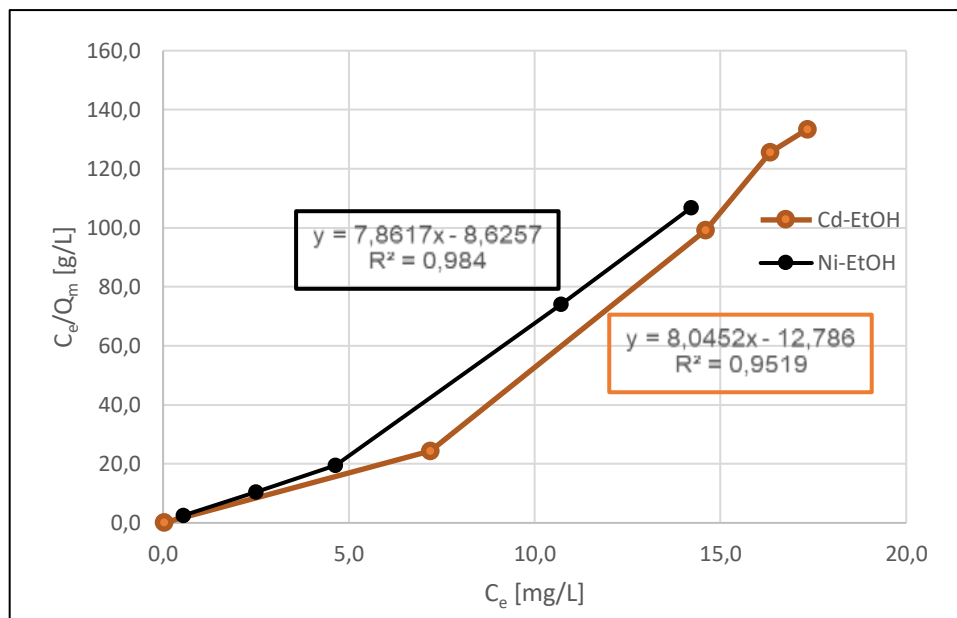


Figura 11. Isotermas de Langmuir de Cd y Ni lavados con etanol al 30%

La ecuación de Freundlich es la siguiente:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Donde,

C_e [mg/L] = Concentración en equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción.

Q_e [mg/g] = Capacidad de adsorción en equilibrio.

K_f = Constante relacionada con la capacidad de adsorción del adsorbente.

$1/n$ = Constante de adsorción de Freundlich relacionada a la intensidad de adsorción.

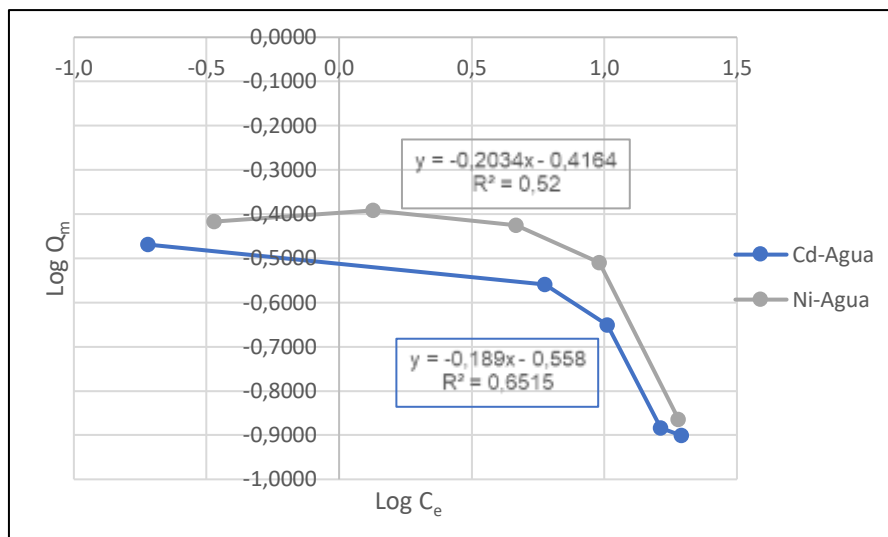


Figura 12. Isotermas de Freundlich de Cd y Ni lavados con agua

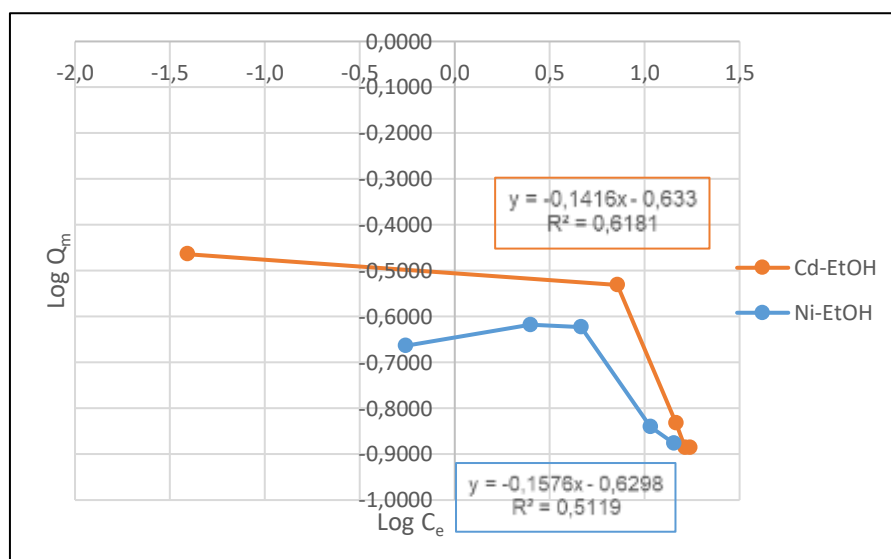


Figura 13. Isotermas de Freundlich de Cd y Ni lavados con etanol al 30%

Tabla 10. Constantes del modelo de isoterma Langmuir y correlaciones de regresión lineal

Metal que se retiene	Q_m [$\mu\text{g/g}$]	K_L [L/mg]	R^2
Cd-Agua	119,1	-0,4372	0,9436
Cd-EtOH	124,3	-0,6292	0,9519

Ni-Agua	136,8	-0,5336	0,9196
Ni-EtOH	127,2	-0,9114	0,984

Tabla 11. Constantes del modelo de isoterma Freundlich y correlaciones de regresión lineal

Metal que se retiene	K_f	n	R²
Cd-Agua	0,5724	-5,2910	0,6515
Cd-EtOH	0,5310	-7,0621	0,6181
Ni-Agua	0,6594	-4,9164	0,5200
Ni-EtOH	0,5327	-6,3452	0,5119

Los valores de las isotermas tanto de Langmuir como de Freundlich y de sus correlaciones de regresión lineal se muestran en las figuras 10 – 13 y en las tablas 10 – 11. Donde es evidente que, existe un mejor coeficiente de correlación en la isoterma de Langmuir para la retención de cadmio y níquel con los dos tipos de lavado en comparación con la de Freundlich, pues la primera alcanzó un R² de 0,984 mientras que, la segunda tuvo R² de 0,6515. Esto indica que, el proceso de adsorción implica principalmente adsorción en monocapa (Lin et al., 2015; Narayanan et al., 2014; Pascua & Romero, 2020).

Además, gracias a la isoterma de Langmuir se tiene que la capacidad máxima de adsorción es de 124,3 µg/g para la retención de cadmio usando el bioadsorbente lavado con etanol al 30% mientras que, la capacidad máxima de adsorción de níquel es de 136,8 µg/g empleando el biomaterial lavado con agua (Pascua & Romero, 2020). Dicha capacidad máxima es relativamente baja en comparación a otras investigaciones como aquella donde se emplea tusa de maíz modificada químicamente con injertos de acrilamida $Q_{max} = 18,35$ [mg/g] esto debido a los nuevos sitios activos que proporciona dicha modificación (Lin et al., 2015).

Ahora, la modificación conlleva un nuevo gasto para la retención de metales pesados y, como el objetivo de la investigación es la utilización de residuos industriales que permitan remover cadmio y níquel de soluciones acuosas utilizando sistemas de bioadsorción, no es factible el incluir un nuevo factor ya que, a nivel industrial, esto representa otra variable a implementar y controlar.

Finalmente, a partir de los resultados detallados, se tiene que las cantidades retenidas de níquel y cadmio en el material adsorbente están por encima de 2 y 0,05 mg/L, respectivamente. Por lo que, se puede emplear la tusa de maíz, además del tratamiento de aguas residuales, en otras industrias especializadas donde las descargas posean cantidades altas de níquel y cadmio (Johnson et al., 2019)

4. CONCLUSIONES

Se evaluó la capacidad adsorbente de la tusa de maíz *Zea mays* var. Tusilla para la retención de metales pesados, donde el lavado con agua y etanol al 30% no mostraron una diferencia significativa para la remoción de cadmio mientras que, el lavado con agua presentó mayor remoción de níquel en comparación con el de etanol.

Se elaboraron sistemas con biomaterial adsorbente en el cual existieron variables que afectaron la adsorción como son el tamaño de partícula de 425 μm , el empaquetamiento y el tiempo de contacto que, mostraron mayor remoción en periodos de tiempo de 18-25 minutos.

Se determinó que, las cantidades retenidas de níquel y cadmio estuvieron por encima de 2 y 0,05 mg/L, respectivamente; donde se obtuvo una remoción de 100% en concentraciones menores o iguales a 10 mg/L de cadmio mientras que, en níquel fue en concentraciones menores o iguales a 15 mg/L con el lavado de agua y 7 mg/L con el de etanol.

Se comparó la capacidad de adsorción del biomaterial mediante isoterma que indicaron la afinidad del proceso de adsorción por el modelo de Langmuir, donde se obtuvo que la capacidad máxima de adsorción de cadmio y níquel fue de 124,3 $\mu\text{g/g}$ en la tusa lavada con etanol y de 136,8 $\mu\text{g/g}$ en la tusa lavada con agua.

5. RECOMENDACIONES

En los futuros trabajos es recomendable trabajar con un sistema que permita controlar el flujo de la solución que se percole, así como la presión del empaquetamiento. De esta manera, los resultados serán más precisos, lo cual permitiría realizar un modelo piloto que alcance su implementación en la industria. Además, es aconsejable que, como el objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad adsorbente de la tusa de maíz, se incremente el peso del material para tener una perspectiva realista de su factibilidad como tratamiento de aguas contaminadas.

En caso de trabajar con aguas residuales, donde los metales se encontrarán mezclados, es necesario evaluar la competencia iónica de los mismos, pues puede disminuir el porcentaje de remoción de uno de ellos frente al otro.

La cantidad de metales removida con la tusa de maíz fue relativamente menor en comparación con la tabulada en la literatura. Pues, si bien se realizaron lavados para la eliminación de interferencias, sería factible someter a la tusa de maíz a una modificación química que le otorgue mayores sitios activos al material y, por ende, que aumente el porcentaje de remoción.

Finalmente, en futuras investigaciones sería recomendable la evaluación del porcentaje de desorción y el número de ciclos máximo que este pueda tener para obtener un porcentaje aceptable de remoción.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afroze, S., Sen, K., & Ang, H. M. (2016). *Adsorption removal of Zinc (II) from Aqueous Phase by Raw and Base Modified Eucalyptus Sheathiana Bark: kinetics, mechanism and equilibrium study*. 102, 336–352.
- Agilent. (2023). *An Introduction to the Fundamentals of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*. <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs>
- Ahmad, W., Alharthy, R. D., Zubair, M., Ahmed, M., Hameed, A., & Rafique, S. (2021). Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk. *Scientific Reports*, 11(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94616-4>
- Amador, A., & Boschini, C. (2000). Fenología productiva y nutricional de maíz para la producción de forraje. *Agronomía Mesoamericana*, 11(1), 171–177. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=43711126>
- Cipriani-Avila, I., Molinero, J., Jara-Negrete, E., Barrado, M., Arcos, C., Mafla, S., Custode, F., Vilaña, G., Carpintero, N., & Ochoa-Herrera, V. (2020). Heavy metal assessment in drinking waters of Ecuador: Quito, Ibarra and Guayaquil. *Journal of Water and Health*, 18(6), 1050–1064. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.093>
- Das, K. K., Reddy, R. C., Bagoji, I. B., Das, S., Bagali, S., Mullur, L., Khodnapur, J. P., & Biradar, M. S. (2018). Primary concept of nickel toxicity – an overview. *Journal of Basic and Clinical Physiology and Pharmacology*, 30(2), 1–12. <https://doi.org/10.1515/jbcpp-2017-0171>
- Fernández, B., Lobo, L., & Pereiro, R. (2019). Atomic absorpton spectrometry | fundamentals, instrumentation and capabilities. In *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed., Issue 1). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14116-2>
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel:

- Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3).
<https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M., & Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Water Research*, 37(16), 4038–4044. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00292-6)
- Huisman H. (2021). Waste Management in the Latam Region. *Holland Circular Hotspot, February*, 1–3.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Johnson, S. C., Todd Davidson, F., Rhodes, J. D., Webber, M. E., Coleman, J. L., Bragg-Sitton, S. M., & Dufek, E. J. (2019). Selecting Favorable Energy Storage Technologies for Nuclear Power. In *Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813975-2.00005-3>
- Lei, T., Li, S. J., Jiang, F., Ren, Z. X., Wang, L. L., Yang, X. J., Tang, L. H., & Wang, S. X. (2019). Adsorption of Cadmium Ions from an Aqueous Solution on a Highly Stable Dopamine-Modified Magnetic Nano-Adsorbent. *Nanoscale Research Letters*, 14(1). <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3154-0>
- Lesme, R. L., Martillo, J., & Oliva, L. (2020). *Estudio de la gasificación de la tusa del maíz para la generación de electricidad Study of the corn cob gasification of the for the electricity generation Métodos y Materiales*. 23(3), 1–9.
- Leung, W. W. F., Hung, C. H., & Yuen, P. T. (2010). Effect of face velocity, nanofiber packing density and thickness on filtration performance of filters with nanofibers coated on a substrate. *Separation and Purification Technology*, 71(1), 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.017>

- Li, J., Dong, X., Liu, X., Xu, X., Duan, W., Park, J., Gao, L., & Lu, Y. (2022). Comparative Study on the Adsorption Characteristics of Heavy Metal Ions by Activated Carbon and Selected Natural Adsorbents. *Sustainability* 2022, Vol. 14, Page 15579, 14(23), 15579. <https://doi.org/10.3390/SU142315579>
- Lin, H., Xu, J., Dong, Y., Wang, L., Xu, W., & Zhou, Y. (2015). Adsorption of heavy metal cadmium(II) ions using chemically modified corncob: mechanism, kinetics, and thermodynamics. *Desalination and Water Treatment*, 57(39), 18537–18550. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1088898>
- Ministerio del Ambiente. Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA). Libro VI de la Calidad Ambiental. Anexo 1. Norma de calidad Ambiental y Descargas de Efluentes: Recurso Agua. Registro Oficial Edición Especial 2. 31 de marzo del 2003.
- Ministerio del Ambiente. Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA). Libro VI de la Calidad Ambiental. Anexo 2. Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación Para Suelos Contaminados. Registro Oficial Edición Especial 2. 31 de marzo del 2003.
- Moreira, L., Pilligua, J., García, S., Burgos, G., García, O., Briones, G., & Prado, J. (2022). Disminución De Cromo Y Cobre En Aguas Residuales Utilizando Cáscaras (Naranja Y Banano) Como Bioadsorbente. *InfoANALÍTICA*, 10(2), 37–63. <https://doi.org/10.26807/ia.v10i2.234>
- Narayanan, L., Perumal, R., Arunkumar, C., & Arunkumar, J. (2014). Use of Corn Cob as Low Cost Adsorbent for the Removal of Nickel (II) From Aqueous Solution. *International Journal of Advanced Biotechnology and Research*, 5(3), 325–330. <http://www.bipublication.com>
- Pang, Y., Zhao, C., Li, Y., Li, Q., Bayongzhong, X., Peng, D., & Huang, T. (2022). Cadmium adsorption performance and mechanism from aqueous solution using red mud modified with amorphous MnO₂. *Scientific Reports*, 12(1), 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-08451-2>
- Pascua, M., & Romero, M. (2020). Remoción de plomo en solución acuosa usando criogeles basados en polyacrylamide como adsorbente: Estudio de equilibrio

en modo batch. *Revista Torreón Universitario*, 9(25), 77–93.
<https://doi.org/10.5377/torreon.v9i25.9855>

Pilco, J. C., & García, D. E. (2021). Determinación de cadmio en suelos agrícolas del cantón Pallatanga, provincia de Chimborazo, Ecuador. *Revista Científica Ciencias Naturales y Ambientales*, 14(1), 151–172.
<https://doi.org/10.53591/cna.v14i1.1288>

Rani, A., Kumar, A., Lal, A., & Pant, M. (2014). Cellular mechanisms of cadmium-induced toxicity: A review. *International Journal of Environmental Health Research*, 24(4), 378–399. <https://doi.org/10.1080/09603123.2013.835032>

Romero, E. (2019). *Evaluación de indicadores productivos y bromatológicos del maíz variedad tusilla (Zea mays l. var tusilla), en distancias de siembra y tipos de fertilización*, CIPCA (Disertación de pregrado). Universidad Estatal Amazónica, Puyo, Ecuador.
<https://repositorio.uea.edu.ec/handle/123456789/592>

Saeed, A. A. H., Harun, N. Y., Sufian, S., & Bin Aznan, M. F. (2020). Effect of adsorption parameter on the removal of nickel (II) by low-cost adsorbent extracted from corn cob. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET)*, 11(9), 981–989.
<https://doi.org/10.34218/IJARET.11.09.2020.096>

Sánchez, A., Vayas, T., Mayorga, F., & Freire, C. (2019). *Sector Agrícola Ecuador*. Recuperado de <https://blogs.cedia.org.ec/obest/wp-content/uploads/sites/7/2020/06/Diagnóstico-sector-agrícola-Ecuador.pdf>

Santos, D., Vieira, R., Luzio, A., & Félix, L. (2018). Zebrafish Early Life Stages for Toxicological Screening: Insights From Molecular and Biochemical Markers. *Advances in Molecular Toxicology*, 12, 151–179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64199-1.00007-5>

Soil Sampling and Methods of Analysis (1993). 1st ed., M.R. Carter Editor

Statista. (2022). *Production of corn in Ecuador from 2010 to 2021*. Recuperado el 27 de noviembre de 2022 de <https://n9.cl/avwn9>

- Undavalli, V. K., Ling, C., & Khandelwal, B. (2021). Impact of alternative fuels and properties on elastomer compatibility. *Aviation Fuels*, 113–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818314-4.00001-7>
- Vaughan, T., Seo, C., & Marshall, W. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified carncobs. *Bioresource Technology*, 78(2), 133–139. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00007-4](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00007-4)
- Ventura, S. P. M., Marques, C. S., Rosatella, a. a., Afonso, a. M., Gonçalves, F., & Coutinho, J. a. P. (2012). *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 76(1), 162–168.

7. ANEXOS

Anexo 1. Cálculo del porcentaje de humedad de la tusa de maíz

Peso de la cápsula vacía [g]=41,1274

Peso de la muestra [g]=5,0007

Peso de la cápsula + muestra seca [g]=45,6604

$$\%H = \frac{[41,1274 + 5,0007] - 45,6604}{5,0007} * 100$$

$$\%H = 9,3527$$

Anexo 2. Porcentaje de humedad realizado por triplicado

	Peso de cápsula vacía [g]	Peso de la muestra [g]	Peso de la cápsula + muestra seca [g]	% Humedad
Repetición 1	41,1274	5,0007	45,6604	9,3527
Repetición 2	48,6329	5,0015	53,1618	9,4492
Repetición 3	50,1497	5,0002	54,6828	9,3416
	Promedio			9,3812
	Desviación estándar			0,0592
	Coefficiente de variación			0,6305

Anexo 3. Cálculo del porcentaje de ceniza de la tusa de maíz

Peso del crisol vacío tarado con tapa [g]=68,0857

Peso de la muestra [g]=2,0034

Peso final del crisol con la muestra después de la calcinación [g]=68,1702

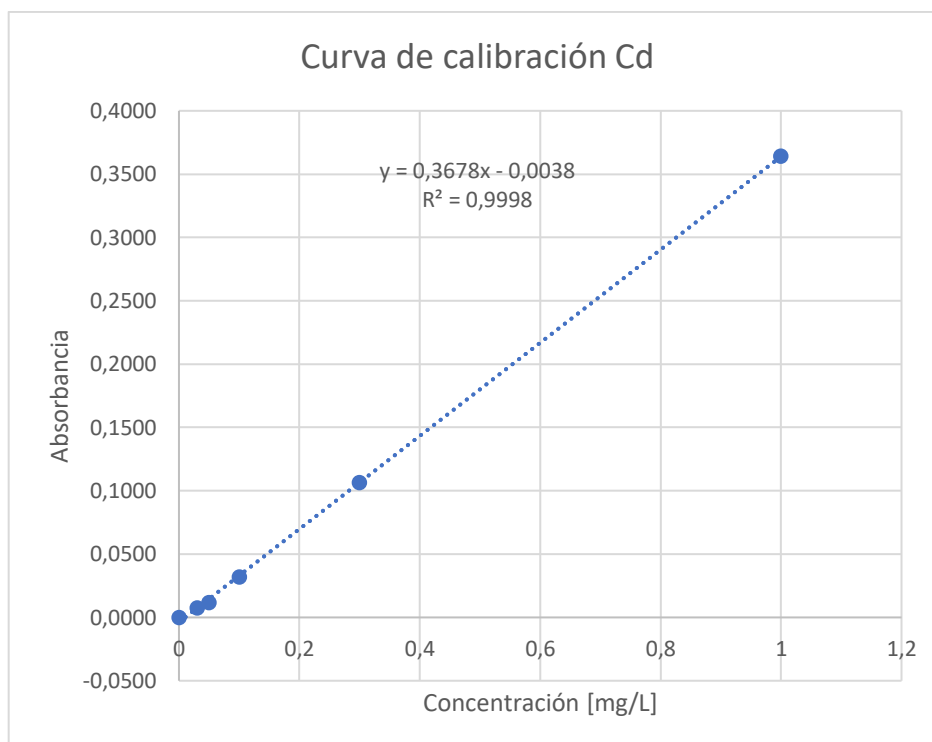
$$\%Ceniza = \frac{(68,1702 - 68,0857)}{2,0034} * 100$$

$$\%Ceniza = 4,2178$$

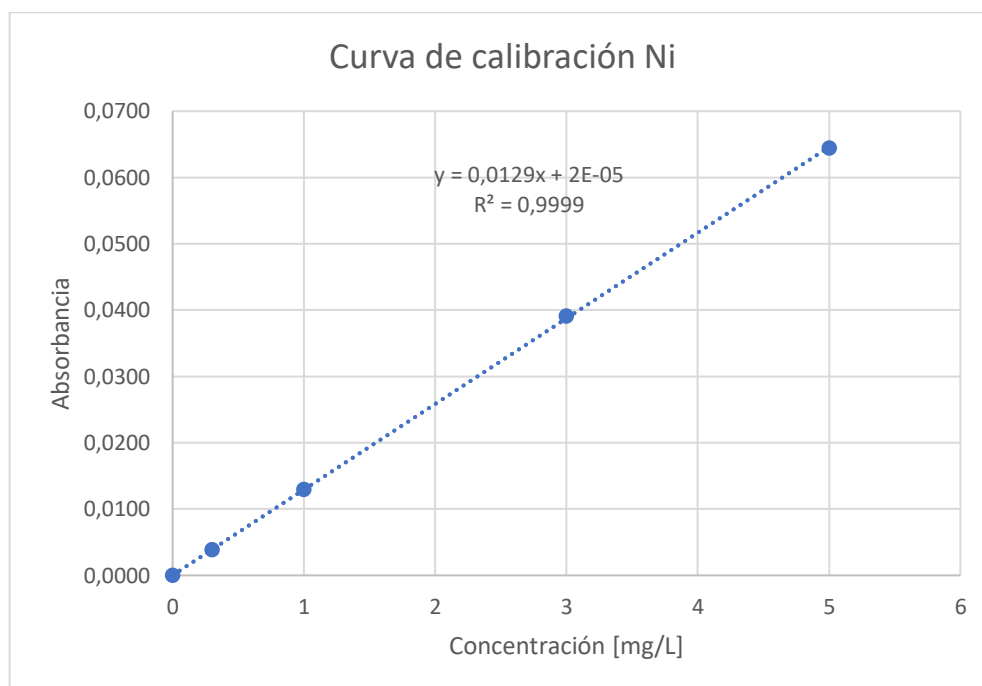
Anexo 4. Porcentaje de ceniza realizado por triplicado

	Peso del crisol vacío tarado con tapa [g]	Peso de la muestra [g]	Peso final del crisol con la muestra después de la calcinación (g)	% Ceniza
Repetición 1	68,0857	2,0034	68,1702	4,2178
Repetición 2	65,6756	2,0048	65,7593	4,1750
Repetición 3	58,272	2,0027	58,3559	4,1893
	Promedio			4,1941
	Desviación estándar			0,0218
	Coefficiente de variación			0,5200

Anexo 5. Curva de calibración de cadmio



Anexo 6. Curva de calibración de níquel



Anexo 7. Recolección de la tusa de maíz



Anexo 8. Tamizaje de la muestra



Anexo 9. Lavados de la tusa de maíz



Anexo 10. Filtración del material



Anexo 11. Secado en la estufa de la muestra**Anexo 12. Elaboración de los sistemas de bioadsorción****Anexo 13. Sistema de adsorción en la cámara de vacío**