

**Pontificia Universidad Católica del Perú**

**ESCUELA DE GRADUADOS**



**Adsorción de cadmio y plomo en efluentes  
acuosos mediante borra de café peruano**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE  
MAGISTER EN QUÍMICA**

**PRESENTADA POR:**

**LUIS ROSAS ANGELES VILLÓN**

**ASESORADA POR:**

**Dra. NADIA ROSA GAMBOA FUENTES**

**LIMA - PERÚ**

**2009**



**Ana María  
Emilio Rodolfo  
Claudia Lorena**

## AGRADECIMIENTO

A la Dra. Nadia Gamboa Fuentes por su apoyo y asesoramiento constante.

Al Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi por su apoyo como Coordinador de la Maestría en Química.

Al Dr. Eric Cosio Caravasi por su apoyo como Coordinador de la Sección Química

A toda la plana docente y administrativa de la Sección Química por el apoyo brindado durante todos estos años.

A la Dirección Académica de Investigación por incentivar el crecimiento académico de nuestra universidad, y por el apoyo financiero otorgado por el Premio PAIP 2008.

A la Escuela de Graduados, por el reconocimiento concedido con el Premio Galileo 2009.

A la Sección Ingeniería de Minas por las facilidades otorgadas para el uso de su equipamiento.

A mis compañeros de estudios por su motivación y amistad.

Al Ing. Juan Luis Vier de la empresa Finca Mountain Villa Rica por compartir sus conocimientos del café.

A los Sres. K. C. O'Keefe, Samuel Chávez y Srta. Madeleine Villa de la empresa Jungle Tech Perú SAC por las facilidades otorgadas con sus equipos.

## **Adsorción de cadmio y plomo en efluentes acuosos mediante borra de café peruano**

**Luis Rosas Angeles Villón**

**Tesis para optar el grado de Magíster en Química**

La borra de café tiene un alto potencial de aplicación en la descontaminación de aguas para consumo humano en zonas rurales. Este alto potencial se fundamenta, entre otras razones, por su capacidad de adsorción, estabilidad en el tiempo y bajo costo para su obtención.

Se utilizó café verde de la especie *Coffea arabica* proveniente de Quillabamba/Cusco y Villa Rica/Pasco. Cada uno fue tostado en grado oscuro y claro, y sometidos a dos grados de molienda: medio ( $0,707 < d \text{ (mm)} < 1,68$ ) y fino ( $0,420 < d \text{ (mm)} < 0,707$ ). Se preparó *café americano* con el café molido medio y *café expreso* con el molido fino.

Se ha determinado que el pH óptimo para la adsorción de Cd(II) y Pb(II) en soluciones acuosas separadas de concentración máxima 10 ppm es 6,5 y 4,0 respectivamente, y el tiempo óptimo de residencia para alcanzar el equilibrio es 10 y 2 horas respectivamente.

La adsorción del Cd(II) con borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio se ajusta al modelo isotérmico de Freundlich para el café de Villa Rica/Pasco y al modelo isotérmico de Langmuir para el café de Quillabamba/Cusco. Sin embargo, la adsorción del Pb(II) con borras de café del tipo tostado oscuro y molido medio de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco solo se aproximan al modelo isotérmico de Freundlich.

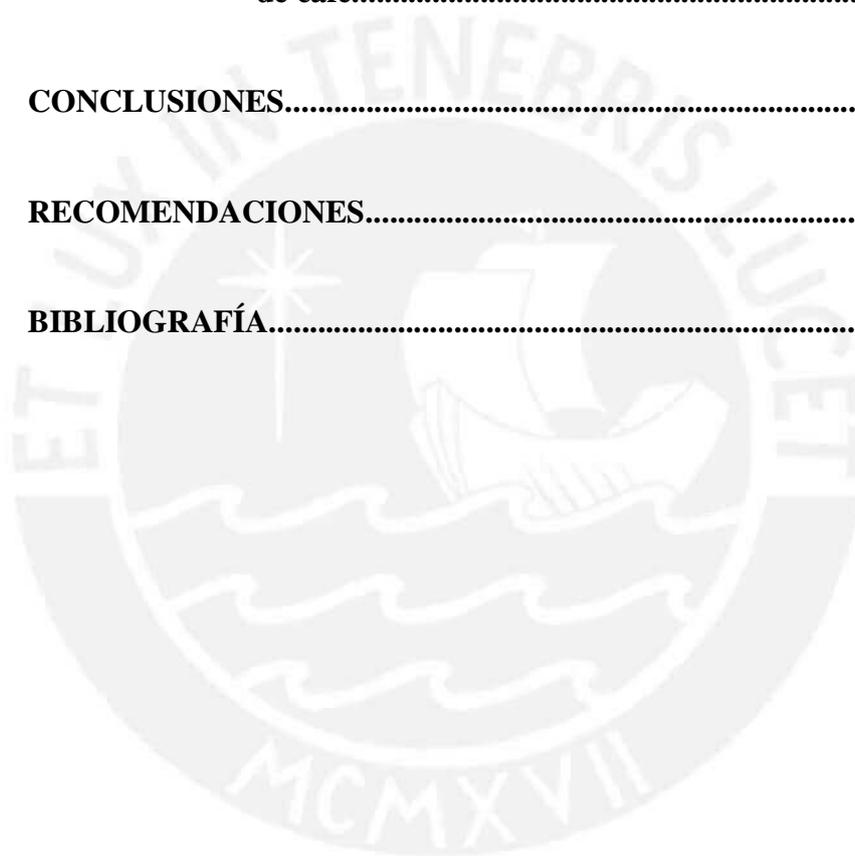
La borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio de Villa Rica/Pasco fue 27% más eficiente que la de Quillabamba/Cusco, siendo su adsorción máxima de 43,3 y 33,9 mg de Cd por gramo de borra, respectivamente. En cuanto al Pb(II), es 68,3 y 67,6 mg de Pb, por gramo de borra, ambas de una eficiencia comparable.

# Índice

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>I.1.</b>	<b>Planteamiento y justificación del problema.....</b>	<b>1</b>
<b>I.2.</b>	<b>Objetivo general.....</b>	<b>6</b>
<b>I.3.</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>6</b>
<b>II.</b>	<b>FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....</b>	<b>7</b>
<b>II.1.</b>	<b>Fuentes naturales de cadmio y plomo, efectos contaminantes y calidad del agua.....</b>	<b>7</b>
<b>II.2.</b>	<b>Especiación de metales pesados en soluciones acuosas.....</b>	<b>8</b>
<b>II.3.</b>	<b>Adsorción en interfase sólido-líquido.....</b>	<b>10</b>
<b>II.4.</b>	<b>Isotermas de adsorción.....</b>	<b>12</b>
<b>II.5.</b>	<b>Borra de café como material adsorbente.....</b>	<b>16</b>
<b>III.</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
<b>III.1.</b>	<b>Preparación de la borra de café.....</b>	<b>18</b>
<b>III.1.1.</b>	<b>Materia prima.....</b>	<b>18</b>
<b>III.1.2.</b>	<b>Tostado del café verde.....</b>	<b>18</b>
<b>III.1.3.</b>	<b>Molido del café tostado.....</b>	<b>20</b>
<b>III.1.4.</b>	<b>Generación del desecho sólido de café.....</b>	<b>21</b>
<b>III.1.5.</b>	<b>Pre-tratamiento del desecho sólido de café.....</b>	<b>22</b>
<b>III.2.</b>	<b>Características físico-químicas de la borra de café.....</b>	<b>23</b>
<b>III.2.1.</b>	<b>Grados de tostación del café.....</b>	<b>23</b>
<b>III.2.2.</b>	<b>Determinación de la distribución de tamaño de partícula.....</b>	<b>23</b>
<b>III.2.3.</b>	<b>Determinación del contenido de humedad.....</b>	<b>24</b>
<b>III.2.4.</b>	<b>Determinación de grasas como extracto etéreo.....</b>	<b>24</b>
<b>III.3.</b>	<b>Métodos de adsorción de cadmio.....</b>	<b>25</b>
<b>III.3.1.</b>	<b>Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción.....</b>	<b>25</b>
<b>III.3.2.</b>	<b>Determinación del tiempo de residencia óptimo al pH óptimo.....</b>	<b>26</b>

III.3.3.	Adsorción de Cd(II) para evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich.....	27
III.4.	Métodos de adsorción de plomo.....	27
III.4.1.	Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción.....	27
III.4.2.	Determinación del tiempo de residencia óptimo al pH óptimo.....	27
III.4.3.	Adsorción de Pb(II) para evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich.....	28
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
IV.1.	Preparación de la borra de café.....	29
IV.1.1.	Tostado del café verde.....	29
IV.1.2.	Molido del café tostado.....	31
IV.1.3.	Generación y pre-tratamiento del desecho sólido de café para la obtención de la borra de café.....	31
IV.2.	Características físico-químicas de la borra de café.....	33
IV.2.1.	Grados de tostación del café.....	33
IV.2.2.	Determinación de la distribución de tamaño de partícula.....	33
IV.2.3.	Determinación del contenido de humedad.....	33
IV.2.4.	Determinación de grasas como extracto etéreo.....	34
IV.3.	Adsorción de cadmio.....	36
IV.3.1.	Determinación de pH óptimo y selección de la borra de café con mayor adsorción.....	36
IV.3.1.1.	Adsorción de Cd(II) en función del pH.	42
IV.3.1.2.	Tipo de borra de café con mayor adsorción de Cd(II) a pH 6,5.....	43
IV.3.2.	Tiempo de residencia óptimo a pH 6,5.....	45
IV.3.3.	Evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) con borra de café.....	47

<b>IV.4</b>	<b>Adsorción de plomo.....</b>	<b>53</b>
	<b>IV.4.1. Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción.....</b>	<b>53</b>
	<b>IV.4.1.1. Adsorción de Pb(II) en función del pH.</b>	<b>59</b>
	<b>IV.4.1.2. Tipo de borra de café con mayor adsorción de Pb(II) a pH 4,0.....</b>	<b>61</b>
	<b>IV.4.2. Tiempo de residencia óptimo a pH 4,0.....</b>	<b>63</b>
	<b>IV.4.3. Evaluación de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Pb(II) con borra de café.....</b>	<b>64</b>
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>70</b>
<b>VI.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>72</b>
<b>VII.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>73</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b>	Esquema para la obtención de diferentes tipos de borra de café partiendo del café verde.....	<b>3</b>
<b>Figura 2</b>	Especiación de una solución acuosa 10 ppm ( $\approx 0,10$ mM) de Cd(II) en función del pH según HYDRA.....	<b>9</b>
<b>Figura 3</b>	Especiación de una solución acuosa 10 ppm ( $\approx 0,05$ mM) de Pb(II) en función del pH según HYDRA.....	<b>10</b>
<b>Figura 4</b>	Alcaloides del café modifican sus concentraciones iniciales debido a un mayor grado de tostación.....	<b>17</b>
<b>Figura 5</b>	Variación de adsorción de Cd(II) en función del pH para las borras de café del Cusco.....	<b>42</b>
<b>Figura 6</b>	Variación de adsorción de Cd(II) en función del pH para las borras de café de Pasco.....	<b>43</b>
<b>Figura 7</b>	Variación de adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.	<b>44</b>
<b>Figura 8</b>	Tiempo óptimo de equilibrio en 10 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 6,5.....	<b>47</b>
<b>Figura 9</b>	Adsorción de Cd(II) a pH 6,5 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP.....	<b>48</b>
<b>Figura 10</b>	Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 de la borra de café QDCGRP.....	<b>49</b>
<b>Figura 11</b>	Isoterma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café QDCGRP.....	<b>50</b>
<b>Figura 12</b>	Isoterma de Langmuir en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP.....	<b>50</b>
<b>Figura 13</b>	Isoterma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP.....	<b>51</b>
<b>Figura 14</b>	Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café del Cusco.....	<b>60</b>
<b>Figura 15</b>	Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café de Pasco.....	<b>61</b>
<b>Figura 16</b>	Variación de adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.	<b>62</b>

<b>Figura 17</b>	Tiempo óptimo de equilibrio en 2 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 4,0.....	<b>64</b>
<b>Figura 18</b>	Adsorción de Pb(II) a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP.....	<b>65</b>
<b>Figura 19</b>	Isoterma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP.....	<b>66</b>
<b>Figura 20</b>	Isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP.....	<b>67</b>
<b>Figura 21</b>	Isoterma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP.....	<b>67</b>
<b>Figura 22</b>	Isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP.....	<b>68</b>



## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.</b>	Constantes de adsorción para isothermas de Langmuir y Freundlich para diferentes procesos de adsorción con adsorbentes sólidos inorgánicos y orgánicos.....	15
<b>Tabla 2.</b>	Procesos de tostación para la obtención de café tostado claro y oscuro.....	29
<b>Tabla 3.</b>	Generación de los ocho tipos de borra de café peruano a partir del café tostado y molido.....	32
<b>Tabla 4.</b>	Distribución de tamaño de partícula para las borras de café peruano.....	33
<b>Tabla 5.</b>	Determinación del contenido de humedad para las borras de café peruano.....	34
<b>Tabla 6.</b>	Determinación de grasas como extracto etéreo para las borras de café peruano.....	35
<b>Tabla 7.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP.....	36
<b>Tabla 8.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP.....	37
<b>Tabla 9.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP.....	37
<b>Tabla 10.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP.....	38
<b>Tabla 11.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP.....	39
<b>Tabla 12.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP.....	39
<b>Tabla 13.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCGRP.....	40
<b>Tabla 14.</b>	Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCFP.....	41
<b>Tabla 15.</b>	Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa para los tipos de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 6,5.....	46

<b>Tabla 16.</b>	Adsorción de Cd(II) en solución acuosa a pH 6,5 con diferentes masas de la borra de café QDCGRP y VRDCGRP.....	<b>48</b>
<b>Tabla 17.</b>	Parámetros de adsorción de Cd(II) con borra de café.....	<b>52</b>
<b>Tabla 18.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP.....	<b>54</b>
<b>Tabla 19.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP.....	<b>55</b>
<b>Tabla 20.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP.....	<b>55</b>
<b>Tabla 21.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP.....	<b>56</b>
<b>Tabla 22.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP.....	<b>57</b>
<b>Tabla 23.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP.....	<b>57</b>
<b>Tabla 24.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCGRP.....	<b>58</b>
<b>Tabla 25.</b>	Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCFP.....	<b>59</b>
<b>Tabla 26.</b>	Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Pb(II) en solución acuosa para el tipo de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 4,0.....	<b>63</b>
<b>Tabla 27.</b>	Adsorción de Pb(II) en solución acuosa a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP.....	<b>65</b>
<b>Tabla 28.</b>	Parámetros de adsorción de Pb(II) con las borras de café.....	<b>68</b>

## Índice de Fotos

<b>Foto 1</b>	Café verde de Quillabamba-Cusco (1) y Villa Rica-Pasco (2).....	<b>18</b>
<b>Foto 2</b>	Horno rotatorio tostador de café JUNGLE TECH PERÚ SAC.....	<b>19</b>
<b>Foto 3</b>	Café tostado oscuro QDC (1) y claro QL (2) de Quillabamba. Café tostado oscuro VRDC (3) y claro VRL (4) de Villa Rica.....	<b>20</b>
<b>Foto 4</b>	Moledora RANCILLO.....	<b>21</b>
<b>Foto 5</b>	Máquina La Spaziale (1) para café expreso y Cafetera eléctrica BUNN (2) para café americano.....	<b>22</b>
<b>Foto 6</b>	Pre-tratamiento de la borra de café mediante equipo Soxhlet.....	<b>23</b>
<b>Foto 7</b>	Pruebas de adsorción con el agitador orbital GFL 3017.....	<b>26</b>



## Abreviaturas

<b>DC</b>	Tostado oscuro
<b>F</b>	Molido fino
<b>GR</b>	Molido medio
<b>L</b>	Tostado claro
<b>Q</b>	Quillabamba
<b>QDC</b>	Café tostado oscuro de Quillabamba
<b>QDCF</b>	Café tostado oscuro y molido fino de Quillabamba
<b>QDCFP</b>	Borra de café tostado oscuro y molido fino de Quillabamba
<b>QDCGR</b>	Café tostado oscuro y molido medio de Quillabamba
<b>QDCGRP</b>	Borra de café tostado oscuro y molido medio de Quillabamba
<b>QL</b>	Café tostado claro de Quillabamba
<b>QLF</b>	Café tostado claro y molido fino de Quillabamba
<b>QLFP</b>	Borra de café tostado claro y molido fino de Quillabamba
<b>QLGR</b>	Café tostado claro y molido medio de Quillabamba
<b>QLGRP</b>	Borra de café tostado claro y molido medio de Quillabamba
<b>VR</b>	Villa Rica
<b>VRDC</b>	Café tostado oscuro de Villa Rica
<b>VRDCF</b>	Café tostado oscuro y molido fino de Villa Rica
<b>VRDCFP</b>	Borra de café tostado oscuro y molido fino de Villa Rica
<b>VRDCGR</b>	Café tostado oscuro y molido medio de Villa Rica
<b>VRDCGRP</b>	Borra de café tostado oscuro y molido medio de Villa Rica
<b>VRL</b>	Café tostado claro de Villa Rica
<b>VRLF</b>	Café tostado claro y molido fino de Villa Rica
<b>VRLFP</b>	Borra de café tostado claro y molido fino de Villa Rica
<b>VRLGR</b>	Café tostado claro y molido medio de Villa Rica
<b>VRLGRP</b>	Borra de café tostado claro y molido medio de Villa Rica

## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. Planteamiento y justificación del problema

En las últimas décadas, se ha investigado sobre alternativas ambientalmente responsables para los procesos industriales y, desde esa misma perspectiva, para la disposición de los residuos generados, así como la remediación de los daños producidos en el medio ambiente, principalmente por las actividades mineras. Se ha incentivado la búsqueda de materiales ecológicos capaces de ser empleados para estos fines, especialmente para la remediación de los sistemas acuíferos contaminados con cationes de metales pesados como son el cobre, plomo, cinc y cadmio. De estos cuatro metales, el cadmio y el plomo son más dañinos por las afecciones renales y al sistema nervioso que producen en el ser humano y, particularmente en los niños [1].

La obtención de muchos de estos materiales tiene un alto costo, a pesar de que la materia prima utilizada es generalmente material de desecho. Por ello, se ha generado una inquietud permanente en el desarrollo de materiales ecológicos cuya obtención demande el menor costo posible. Minamisawa *et al.*, así como Djati *et al.* han investigado la capacidad adsorbente de los residuos de café procedentes de Brasil, Colombia, Guatemala, Indonesia y Papúa Nueva Guinea respecto a los iones divalentes de metales pesados Cu, Zn, Cd y Pb, con resultados positivos. Estos autores evaluaron el efecto del pH sobre el comportamiento de la adsorción y estudiaron la isoterma de Langmuir determinando la constante de adsorción en equilibrio (K) y la capacidad máxima de adsorción (b), así como la isoterma de Freundlich, determinando los parámetros n y k [2, 3].

Comercialmente, se manejan diferentes tipos de tostación denominados como *tostado claro*, *tostado medio* y *tostado oscuro*; en este último se establecen hasta tres subtipos de tostación que, en grado creciente de tostación, son denominados *tostado de ciudad*, *tostado completo de ciudad* y *tostado francés* [4]. En la industria del café no se han podido establecer rangos fijos de temperatura ni tiempos correspondientes que determinen el nivel de tostación de acuerdo a la denominación comercial establecida, debido a que la

temperatura y los tiempos están sujetos a la evaluación de los tostadores expertos, cuyos criterios son el aroma, color y sabor del grano tostado y los denominados *crac* producidos durante la tostación, entre otros. Todo esto varía de acuerdo a la calidad del café cosechado y su tratamiento previo hasta la obtención del café verde en condiciones de ser tostado [5].

Investigaciones realizadas por Lyman *et al.* han comprobado la mayor incidencia en la composición de la bebida de café de compuestos con grupos funcionales carbonilo a mayor grado de tostación del café [6]. Las investigaciones de Wen *et al.* han comprobado la actividad quelante de la melanoidina ApV de la bebida de café para el catión divalente de cinc, en función del contenido de estas sustancias y el grado de tostación del café [4]. La melanoidina ApV es un polvo marrón amorfo de fórmula global  $C_{16}H_{21}O_9N_3$  soluble en agua, producto de la reacción de Maillard durante la tostación del café verde, posiblemente por la polimerización de compuestos fenólicos y su degradación posterior. Este compuesto presenta actividad quelante comprobada con los iones metálicos de Cu, Fe y Zn [39].

Las experiencias de Bekedam *et al.* comprobaron que algunas melanoidinas de la bebida de café eran moléculas cargadas negativamente con una alta heterogeneidad de su comportamiento polianiónico. Después verificaron que esta heterogeneidad se debía a la formación de un complejo de proteína-arabinogalactona-melanoidina [36].

Las investigaciones de Minamisawa *et al.* han comprobado que a mayor grado de tostación, aumentó la cantidad de ácido nicotínico y cafeína, mientras que la cantidad de trigonelina disminuía respecto al contenido de estas mismas sustancias en mezclas de granos de café verde de la especie *Coffea arabica L.*, provenientes de Brasil, Colombia y Guatemala, y de la especie *Coffea canephora* (denominada generalmente como Robusta) de Indonesia [7].

Considerando que la borra de café tiene un contenido residual de las sustancias propias de la bebida de café y, a la luz de los antecedentes mencionados, es posible que estos contenidos residuales jueguen un rol de sustancias adsorptivas en la borra de café, aumentando su capacidad adsorbente; por esta razón, se podría explicar la incidencia de la temperatura de tostación del café verde en la capacidad adsorbente de la borra de café. En la figura 1 se puede apreciar el esquema para la obtención de los diferentes tipos borra de café partiendo del café verde.



**Figura 1:** Esquema para la obtención de diferentes tipos de borra de café partiendo del café verde.

El Ministerio de Agricultura del Perú reporta que las variedades de la especie *Coffea arabica L.* cultivadas en Pasco son: Típica, Caturra, Catimor y Pache, y en Cusco son: Típica y Caturra [9]. Por otro lado, es importante conocer las diferencias entre los tipos de suelos de Quillabamba ( $\approx 980$  msnm) en el Cusco y de Villa Rica ( $\approx 1470$  msnm) en Pasco [9] debido a que esto influye en los constituyentes del café cultivado. El Ministerio de Agricultura utiliza la World Reference Base (WRB) de la Food and Agriculture Organization of

the United Nations (FAO) para la clasificación de los suelos. Esta se fundamenta en términos del diagnóstico de horizonte, propiedades y materiales del suelo. Al clasificar un suelo se le asigna un primer calificativo, el cual lo identifica como perteneciente a uno de los 32 Grupos de Suelos Referenciales (RSGs) definidos por la WRB; a continuación, se asignan uno o dos calificativos que detallan las propiedades del suelo clasificado. En la zona de Quillabamba, los suelos están divididos en dos clasificaciones grupales: suelo leptosol dístico – regosol dístico – afloramiento lítico y suelo cambisol dístico – alisol háplico. En la zona de Villa Rica hay una sola clasificación grupal del suelo: cambisol dístico – acrisol háplico – lxisol háplico [8].

Los leptosoles son suelos con severas limitaciones de arraigo, es decir, delgados, extremadamente gravosos y pedregosos asentados sobre rocas continuas. Los regosoles son suelos muy jóvenes o de un desarrollo relativamente bajo. Los alisoles son suelos con alta saturación de aluminio, fuertemente ácidos y con contenidos arcillosos de alta actividad ubicados preferentemente en el subsuelo. Los cambisoles son suelos relativamente jóvenes de coloración parduzca con un incremento de arcilla propio de regiones montañosas de amplia vegetación de acuerdo al clima. Los acrisoles son suelos fuertemente ácidos de baja saturación en bases con contenidos arcillosos de baja actividad ubicados preferentemente en el subsuelo. Los lxisoles son suelos con contenidos arcillosos de baja actividad ubicados preferentemente en la capa superior, por ello, se caracterizan por su constante lixiviación hacia los horizontes inferiores del suelo [28, 29].

El calificativo dístico indica que el suelo alcanza una saturación en bases menor al 50% en la zona principal del suelo al someterla a una solución 1 M de  $\text{NH}_4\text{OAc}$ . Esta zona principal corresponde a la fracción de suelo entre los 20 y 100 cm de la superficie. El calificativo háplico indica que no tiene otras características adicionales importantes y se utiliza si ninguno de los otros calificativos se ajusta al suelo clasificado. El calificativo de afloramiento

lítico indica que a 10 cm de la superficie se encuentra el horizonte rocoso de manera continua [28, 29].

No sólo la actividad minera informal contamina los recursos hídricos en el Perú y otras latitudes; también existe una cantidad importante de pasivos ambientales de origen natural que generan drenajes ácidos que terminan en alguna cuenca hidrológica [10, 11]. Una alternativa en el tratamiento para la descontaminación de los recursos hídricos está en la aplicación de materiales ecológicos generados en el país, para la adsorción de los metales pesados contenidos en estos recursos. Por ejemplo, el quitosano es una alternativa técnicamente apropiada, pero presenta algunos inconvenientes de orden económico debido a su costo relativamente alto de procesamiento. En cambio, la borra de café de origen peruano, en ensayos preliminares de adsorción de iones Cu divalente realizados por el autor de esta propuesta, no parece requerir pre-tratamientos que auguren un costo elevado a escala piloto.

De acuerdo a la información estadística agraria del Ministerio de Agricultura del Perú del año 2006 al 2008, la Región Cusco ha producido café verde en un promedio anual de 31 000 TM y las Regiones de Pasco y Junín, en conjunto, un promedio anual de 76 000 TM de la especie *Coffea arabica L.* [12]. Para las regiones de Pasco y Junín, se ha integrado su producción debido a que pertenecen a la misma zona geográfica productora de café y consecuentemente al mismo tipo de suelo: cambisol dístico – acrisol háplico – lixisol háplico. Por tanto, se dispondría de una importante cantidad de borra de café, lo que aseguraría una apreciable cantidad de este material como adsorbente de cationes metálicos pesados como el Cd y el Pb.

No se han encontrado registros de que la disposición de la borra de café generado en el Perú cuente con programa alguno de reutilización o reciclaje. No se ha encontrado a la fecha un uso comercialmente rentable en el país. Algunas empresas especializadas en el expendio de la bebida *café* empaquetan la borra de café que producen y las ofrecen gratuitamente. Evidentemente, la intención de la empresa es más bien, aminorar sus costos

de disposición de desechos domésticos. En el ámbito casero, se le considera como abono de plantas en jardines y macetas especialmente.

A la luz de estos resultados, es importante evaluar la capacidad de adsorción del café producido en el Perú. La determinación del potencial adsorbente de la borra de café respecto de los metales pesados divalentes, como Cd y Pb, suministrará información que permita evaluar comparativamente sus capacidades, comparando sus distintos orígenes así como las diferentes condiciones previas a la generación de la borra. Por tanto, el uso de la borra de café como medio de descontaminación de aguas con metales pesados resultaría beneficioso, debido a que prolongaría su ciclo de vida útil dentro de un marco ecológico y de desarrollo sostenible.

## **I.2. Objetivo general**

Determinar la eficiencia de adsorción de la borra de café para iones Cd y Pb divalentes en solución acuosa.

## **I.3. Objetivos específicos**

- Caracterizar físico-químicamente la borra de *Coffea arabica L.* de Cusco y Pasco.
- Evaluar la influencia del pH en el proceso de adsorción para cada uno de los iones Cd y Pb divalentes en solución acuosa.
- Seleccionar el pH mínimo a partir del cual la adsorción de cada uno de los iones es máxima.
- Determinar la capacidad máxima de adsorción para la borra de café mediante los modelos de la isoterma de Langmuir hallando la constante de adsorción en equilibrio (K) y la capacidad máxima de adsorción (b), y de la isoterma de Freundlich determinando los parámetros n y k.
- Determinar las condiciones óptimas para la adsorción de los cationes Cd y Pb divalentes mediante la borra de café de Cusco y Pasco.

## II. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

### II.1. Fuentes naturales de cadmio y plomo, efectos contaminantes y calidad del agua

El elemento químico cadmio se encuentra en la naturaleza formando parte de los minerales contenidos en la corteza terrestre como monteponita ( $\text{CdO}$ ), greenockita ( $\text{CdS}$ ), otavita ( $\text{CdCO}_3$ ) y niedermayrita ( $\text{Cu}_4\text{Cd}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ ), entre otros. Igualmente, el plomo se presenta como galena ( $\text{PbS}$ ), cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ), anglesita ( $\text{PbSO}_4$ ), mimetita ( $(\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl})$ ), piromorfita ( $(\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl})$ ), vanadinita ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ), wulfenita ( $\text{PbMoO}_4$ ) y fosgenita ( $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ ) [13].

Estos metales y sus compuestos tienen muchas aplicaciones industriales y domésticas desde la antigüedad; sin embargo, se ha comprobado la actividad carcinógena en los humanos producida por compuestos de cadmio. Un efecto análogo debido a los compuestos de plomo, solo ha podido ser observado en ratas y ratones. Se ha comprobado que la exposición a altos niveles de cadmio produce severas irritaciones pulmonares y estomacales, seguidas por vómitos y diarreas. La exposición a bajos niveles de cadmio por largos periodos de tiempo produce su acumulación y deterioro de los riñones, así como daño pulmonar y fragilidad ósea. De manera similar, el plomo puede afectar a todos los órganos del cuerpo humano, pero principalmente al sistema nervioso, así como elevar la presión arterial y producir anemia en personas ancianas o de mediana edad. La exposición a altos niveles de plomo puede dañar severamente el cerebro y los riñones produciendo finalmente la muerte en adultos y niños; en mujeres embarazadas puede causar abortos involuntarios y en los hombres puede dañar su sistema reproductivo causando oligospermia [14, 15].

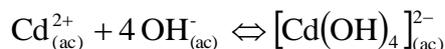
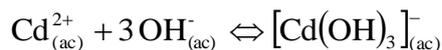
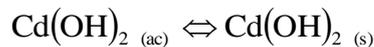
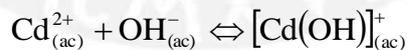
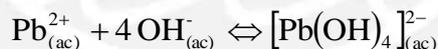
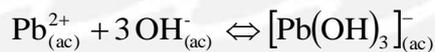
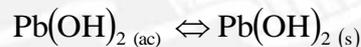
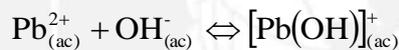
En el Perú se han establecido los estándares ambientales para la calidad del agua mediante el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM del 30 de julio del 2008. En esta norma se establecen cuatro categorías para el agua: poblacional y recreacional, actividades marino costeras, riego de vegetales y bebidas de animales y finalmente conservación del medio acuático. En las diferentes

categorías y correspondientes subcategorías se han fijado los límites máximos permisibles para el Cd de 0,003 a 0,01 ppm y para el Pb de 0,0081 a 0,05 ppm. Estos valores guardan correspondencia con los fijados en el 2006 por la Organización Mundial de la Salud [16, 17].

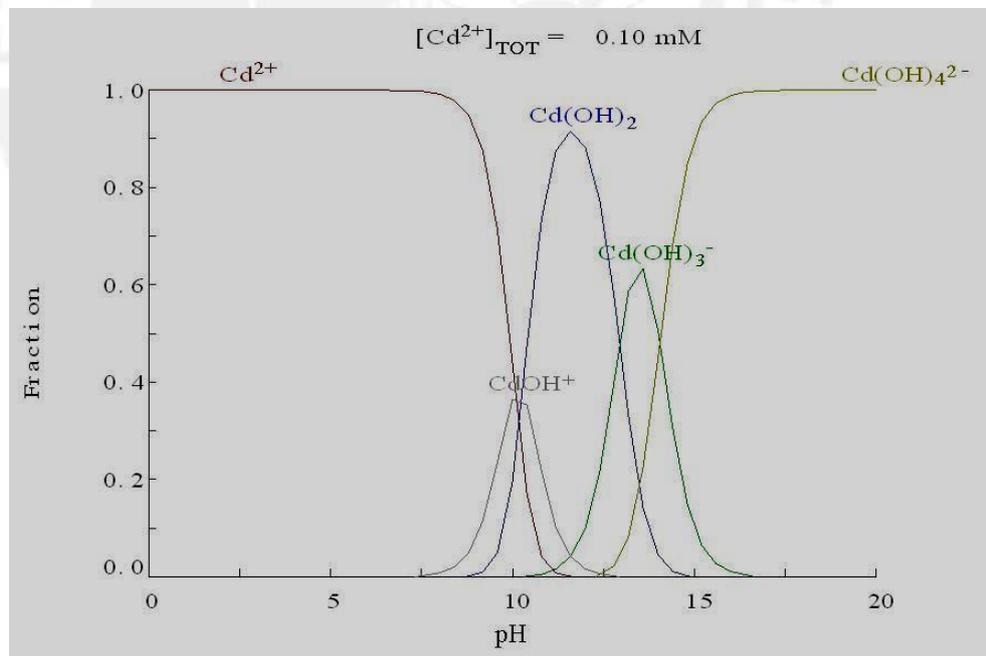
## II.2. Especiación de metales pesados en soluciones acuosas

Los iones de metales pesados en soluciones acuosas, al encontrarse solvatados, se comportan como ácidos de Lewis produciendo soluciones con un pH desde ligeramente hasta medianamente ácido. Cuando se prepara una solución acuosa con una sal de Pb(II), la disociación de la sal genera iones solvatados como  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , el cual normalmente es denotado como  $\text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})}$ , y para las sales de Cd(II) análogamente se produce  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , denotado como  $\text{Cd}^{2+}_{(\text{ac})}$  [18, 19].

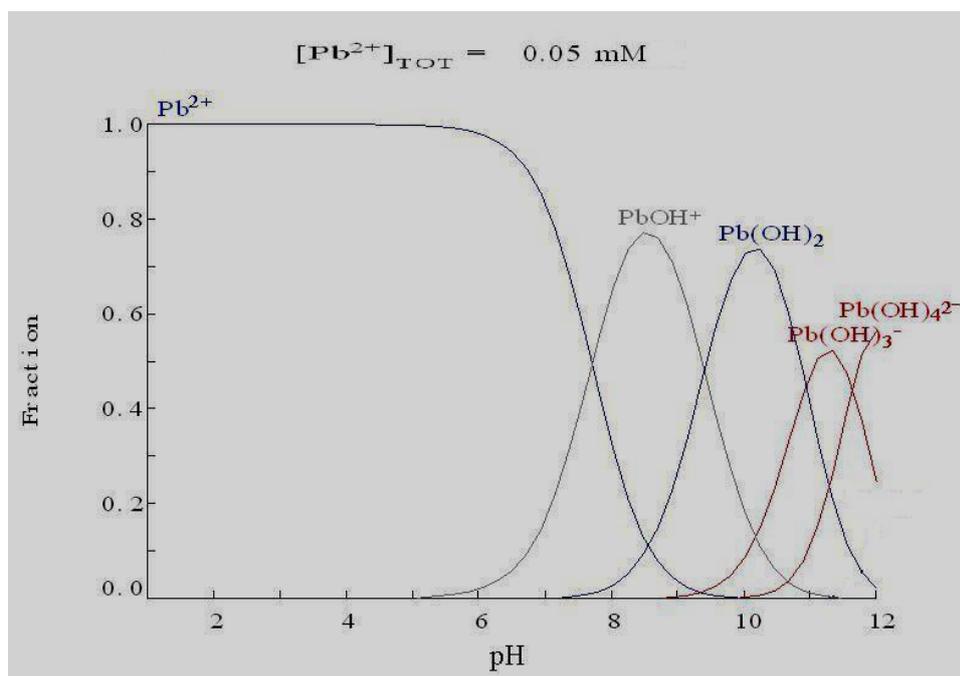
Cuando estas soluciones son reguladas con un ácido o una base a determinados valores de pH se tiene los equilibrios químicos siguientes:



La estabilidad de estas formas iónicas en solución, así como la posible precipitación de los hidróxidos correspondientes, dependerá del producto de solubilidad y de la constante de equilibrio termodinámico de las especies involucradas, así como del pH de la solución [20]. Todos estos factores determinarán la composición en el equilibrio de la solución, es decir, las especies presentes. A esta información se le suele denominar como *especiación* de las soluciones en función del pH, donde deben tenerse en cuenta todas las sustancias que forman parte de la solución. Este cálculo termodinámico se puede obtener aplicando programas específicos para este fin como HYDRA, desarrollado por Ignasi Puigdomenech de la División de Química Inorgánica del Royal Institute of Technology de Suecia. Aplicando HYDRA a 25 °C para una solución de 10 ppm (0,10 mM) de Cd(II) y otra solución de 10 ppm (0,05 mM) de Pb(II), separadamente, se obtienen los diagramas de especiación en todo el rango de pH, tal como se observa en las figuras 2 y 3 respectivamente [21].



**Figura 2:** Especiación de una solución acuosa 10 ppm ( $\approx 0,10$  mM) de Cd(II) en función del pH según HYDRA.



**Figura 3:** Especiación de una solución acuosa 10 ppm ( $\approx 0,05 \text{ mM}$ ) de Pb(II) en función del pH según HYDRA.

### II.3. Adsorción en interfase sólido-líquido

A continuación se revisará algunas definiciones sobre los fenómenos de adsorción [22].

**Quimisorción**, o adsorción química, debido a la formación de un enlace químico entre el adsorbato y el adsorbente en una monocapa sobre la superficie del sólido.

**Fisorción**, o adsorción física, las fuerzas involucradas son las fuerzas intermoleculares del mismo tipo que aquellas responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores, lo cual no implica un cambio significativo del patrón de los orbitales electrónicos de las especies involucradas.

**Sorción**, proceso por el cual una sustancia es adsorbida o absorbida en o sobre otra sustancia.

**Adsorbato**, especie gaseosa, sustancia disuelta o líquida que se adhiere o se fija por adsorción a una capa superficial extremadamente fina de una sustancia sólida.

**Adsorbente**, material sólido usado para capturar un gas o un líquido; a menudo es empleado carbón activado con esta finalidad debido a su alta área superficial por unidad de masa.

**Adsorptiva**, sustancia que está presente en una o ambas fases que posibilitan o promueven que se produzca la adsorción.

**Complejo de adsorción**, entidad constituida por el adsorbato y la porción del adsorbente por el que está delimitado.

**Adsorción específica**, los iones llegan a ser específicamente adsorbidos cuando las interacciones de corto alcance entre ellos y la interfase llegan a ser importantes. De esta manera, logran penetrar en la capa interior y pueden (pero no necesariamente) entrar en contacto con la superficie.

**Isoterma de Adsorción**, diagrama a temperatura constante obtenido al relacionar la cantidad de adsorbato por unidad de masa contenido en el sólido adsorbedor versus la concentración del adsorbato que permanece en la fase líquida luego que el proceso de adsorción ha alcanzado el equilibrio [24].

La formulación de teorías unificadas para los fenómenos de adsorción de mezclas líquidas mediante sólidos es difícil debido a las propiedades físico-químicas extremadamente diferentes de los participantes. Si se enfoca por el tipo de solución líquida, estas pueden ser mezclas de tipo: electrolíticas y no electrolíticas. Dentro de las no electrolíticas, pueden ser miscibles

constituidas por moléculas de tamaños comparables entre sí o parcialmente miscibles. Adicionalmente, la interfase sólido-líquido aporta a la complejidad del fenómeno debido a la diversidad de interacciones entre los componentes de la mezcla líquida y la forma estructuralmente compleja del adsorbente. Esto es debido a que pueden presentar diferentes tipos de poros y una fuerte heterogeneidad de su superficie [23].

Cuando el líquido mencionado antes es una solución, es más apropiado referirse a la interfase sólido-solución, en la cual se produce una competencia entre la superficie del sólido y el solvente (agua) por el adsorbato (iones acuosos de metales pesados). El efecto del sólido adsorbente en el proceso de adsorción reside en su composición química y estructura física, pudiendo esta ser muy variada y heterogénea. En consecuencia, no se puede hablar de sólidos adsorbentes totalmente polares o apolares. Con mayor razón, si estos contienen en su interior otras sustancias que pueden contribuir a favorecer el proceso de adsorción, alcanzando estas sustancias la denominación de adsorptivas [24].

#### **II.4. Isotermas de adsorción**

La magnitud de adsorción de un sólido respecto al soluto de una solución es, generalmente, medida en función de la diferencia de concentraciones del soluto en la solución, antes de entrar en contacto con el sólido y después de haberse alcanzado el equilibrio a una temperatura constante. Este tipo de medición indirecta asume dos características del proceso: que los componentes de la fase líquida no disuelven el sólido adsorbente y que el solvente no es adsorbido en una cantidad importante por el sólido, de tal manera que pudiera afectar la magnitud de adsorción que se desea establecer. Esta última característica del proceso es, por lo general, válida cuando se utilizan soluciones diluidas.

Cuando se estudian adsorciones en rangos estrechos de concentración, las ecuaciones más utilizadas son las de Langmuir y Freundlich. Las curvas obtenidas con los datos de adsorción muestran ciertas características comunes. A concentraciones suficientemente bajas, la cantidad de adsorbato por unidad de masa ( $q$ ) contenido en el sólido adsorbente es proporcional a la concentración ( $c$ ) del adsorbato que permanece en la solución, también denominada concentración residual del adsorbato en la solución, entendiéndose que ha transcurrido un tiempo razonable que asegura haber alcanzado el equilibrio en el proceso de adsorción [24].

Cuando el mecanismo de adsorción se lleva a cabo a través de un sitio de anclaje en el sólido adsorbente homogéneo por cada especie de adsorbato, es decir, una relación de sitio de anclaje a catión metálico de 1:1, el proceso se ajusta generalmente bien a la isoterma de adsorción de Langmuir y se expresa con la ecuación 1,

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{b} + \left( \frac{1}{bK} \right) \left( \frac{1}{c} \right) \quad (1)$$

donde  $q$  es la cantidad adsorbida del metal por unidad de masa del sólido adsorbente ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración molar residual del metal en la solución (M),  $K$  es la constante de adsorción en el equilibrio ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $b$  es la capacidad máxima de adsorción [3, 30]. Basha *et al.* consideran que la constante  $K$  relaciona la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato [37].

Una característica esencial de la isoterma de Langmuir es que de ella se puede desprender la constante denominada parámetro adimensional de equilibrio o factor de separación ( $R_L$ ), aplicando la ecuación 2,

$$R_L = \frac{1}{(1 + K c_0)} \quad (2)$$

donde  $K$  es la constante de adsorción en el equilibrio y  $c_0$  es la concentración inicial del metal en la solución. El valor del factor de separación se encuentra

entre 0 y 1, cuando el proceso de adsorción es favorable [25, 27]. Esta isoterma de adsorción resulta específica cuando el mecanismo de adsorción responde a una fuerte quimisorción en monocapa sobre sólidos con superficies homogéneas [27].

La isoterma de adsorción de Freundlich es una relación de origen empírico que inicialmente se consideraba para un mecanismo de adsorción análogo al asumido para Langmuir. Sin embargo, se ha encontrado que en mecanismos más complejos de adsorción con sólidos adsorbentes heterogéneos, esta isoterma se ajusta mejor [26, 37]. La adsorción de Freundlich se expresa con la ecuación 3,

$$\log q = \log k + \left(\frac{1}{n}\right) \log c \quad (3)$$

donde  $q$  y  $c$  tienen el mismo significado que para la isoterma de Langmuir,  $k$  y  $n$  son constantes [3, 24, 25]. El valor de  $n$  debe estar entre 1 y 10 para que el proceso de adsorción sea favorable [37]. Esta isoterma de adsorción responde a mecanismos de adsorción del tipo fisorción y también a mecanismos de fuerte quimisorción pero sobre sólidos con superficies heterogéneas de variada afinidad [27].

Cuando se tratan los datos de un proceso de adsorción con las ecuaciones 1 y 3, el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) permite evaluar si estos se ajustan a la isoterma de Langmuir y/o de Freundlich. De esta manera, se procede a calcular los valores de las constantes asociadas con estas isotermas, que permiten establecer comparaciones respecto a la capacidad máxima de adsorción del adsorbente. Estas isotermas han sido utilizadas ampliamente en procesos de adsorción con sólidos inorgánicos y orgánicos como se aprecia en la tabla 1.

**Tabla 1.** Constantes de adsorción para isotermas de Langmuir y Freundlich para diferentes procesos de adsorción con adsorbentes sólidos inorgánicos y orgánicos\*.

Adsorbente	Adsorbato	Langmuir			Freundlich			Referencias
		K (L/mg)	b (mg/g)	R <sup>2</sup>	k (mg/g)	n	R <sup>2</sup>	
Carbón de fibra de coco (20 °C)	Azul de metileno	0,93	5,87	-	0,845	0,731	0,8675	Kavitha <i>et al.</i> [25]
Biomasa de alga marina <i>Sargassum sp.</i> (22 °C)	Pb(II) (pH 4,0)	0,1655	207,2	0,81	-	-	-	Sheng <i>et al.</i> [30]
	Cd(II) (pH 5,0)	0,1009	85,43	0,94	-	-	-	
Biomasa de alga marrón <i>Lobophora variegata</i> (25 °C)	Pb(II) (pH 5,0)	0,0005	581,20	0,8249	0,4547	1,0309	0,9288	Basha <i>et al.</i> [37]
	Cd(II) (pH 5,0)	0,0014	322,08	0,7608	0,2938	1,2738	0,9061	
Quitosano en polvo de Kimitsu (25 °C)	Co(II) (pH 5,0)	-	-	-	12,0	4,76	-	Minamisawa <i>et al.</i> [40]
Bentonita de MTA Turquía (20 °C)	Pb(II) (pH 5,0)	10,82	1,54	0,996	**	**	-	Bereket <i>et al.</i> [31]
	Cd(II) (pH 5,0)	18,20	0,61	0,982	**	**	-	
Bentonita grado comercial (25 °C)	Pb(II) (pH 3,4)	63,33	52,63	-	558,47	3,30	-	Naseem <i>et al.</i> [32]
Borra de café mezcla Brasil, Colombia y Guatemala	Pb(II) (pH 4,0)	199,81	16,53	-	1543,64	1,89	-	Minamisawa <i>et al.</i> [3]
	Cd(II) (pH 6,7)	487,50	6,47	-	119,16	2,78	-	

\*No todos los valores reportados se encontraban en las mismas unidades; en esos casos han sido recalculadas para ser incluidas en la tabla.

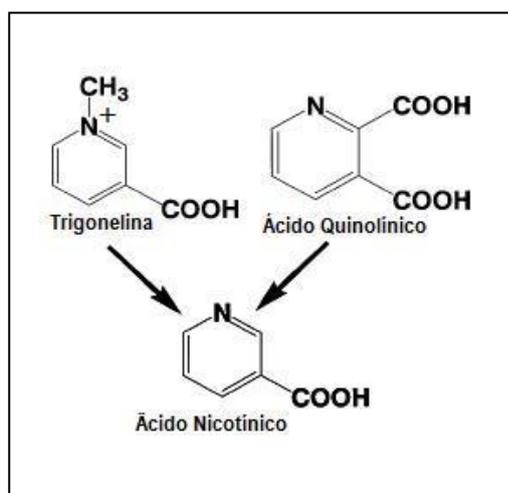
\*\*Solo mencionan que no se ajusta a la isoterma de Freundlich.

- No hay datos reportados.

## II.5. Borra de café como material adsorbente

La composición aproximada porcentual respecto al peso seco de los granos de café verde está constituida por *c.a.* 25% de galactomanano, 30% de arabinogalactona-proteína (AGP), 20% de celulosa, 10% de sacarosa, 0,04% de glucosa, 0,03% de fructosa [41], 10% de aceites esenciales, 0,8% de trigonelina, 0,01% de ácido nicotínico, 1% de cafeína y entre otros cientos de compuestos en cantidades porcentuales menores de ácido quinolínico [7] y ácidos clorogénicos [35, 42]. El galactomanano y la celulosa son los polisacáridos más resistentes a solubilizarse, según Redgwell *et al.* y aún no se ha conseguido determinar las características de la celulosa proveniente del café [41].

El proceso de tostación del grano de café verde conlleva a modificaciones importantes en las características de los constituyentes originales, como por ejemplo, la degradación de los azúcares de bajo peso molecular. Cuando la tostación ha sido muy intensa se degradan hasta un 40% de los polisacáridos totales, disminuyendo el grado de polimerización y ramificación de las galactomanonas [41]. Otro aspecto a considerar son las reacciones de Maillard entre los azúcares y los grupos amino, así como la polimerización oxidativa o degradación de los compuestos fenólicos. La pigmentación marrón del café tostado es el producto de la reacción entre compuestos fenólicos, azúcares y aminoácidos durante la tostación. Estos pigmentos tienen una estructura similar a las melanoidinas y a los polímeros de compuestos fenólicos y Wen *et al.* han comprobado que estas sustancias marrones tiene una fuerte actividad quelante con el Zn(II) [4]. En cuanto a los contenidos de alcaloides como cafeína, trigonelina y ácido nicotínico, Perrone *et al.* evaluaron café tostado de distintas procedencias y encontraron valores de 800 a 2 100 mg, 280 a 960 mg y de 10 a 36 mg por cada 100 gramos de café tostado, respectivamente [33]. Minamisawa *et al.* comprobaron que a mayor grado de tostación aumenta el ácido nicotínico en detrimento de la trigonelina y del ácido quinolínico como se representa en la figura 4 [7].



**Figura 4:** Alcaloides del café modifican sus concentraciones iniciales debido a un mayor grado de tostación.

Finalmente, la tostación incrementa la porosidad del café tostado y molido, permitiendo de esta manera que las sustancias contenidas en el café tostado y molido puedan ser extraídas con agua caliente [34].

Los desechos sólidos del café fueron estudiados por Yen *et al.* en cuanto a sus contenidos residuales de ácido clorogénico, ácido cafeico, cafeína, trigonelina y ácido nicotínico siendo estos contenidos del orden de 10, 100, 8, 74 y 10% del peso obtenido de la misma sustancia en el café tostado molido [35].

Estos antecedentes auguran la presencia en la borra de café de las sustancias mencionadas en el párrafo anterior, así como las del tipo melanoïdinas que tienen un comprobado efecto quelante en cationes metálicos como el Zn(II), las cuales pueden jugar el rol de sustancias adsorptivas en los procesos de adsorción en soluciones acuosas de cationes divalentes de metales pesados.

### III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### III.1. Preparación de la borra de café

Para la obtención de la borra de café se siguió el proceso esquemático consignado en la figura 1 de la página 3, aplicando esta ruta tanto al café verde de Quillabamba como al de Villa Rica.

##### III.1.1. Materia prima

Café verde (foto 1) de la zona de Villa Rica, en la región Pasco, suministrado por el Ing. Juan Luis Vier de la empresa cafetalera *Finca Mountain Villa Rica* y de la zona de Quillabamba, en la región Cusco, adquirido directamente en el lugar. En adelante, se utilizará las siglas VR para Villa Rica y Q para Quillabamba.



Foto 1: Café verde de Quillabamba-Cusco (1) y Villa Rica-Pasco (2).

##### III.1.2. Tostado del café verde

El tostado del café verde fue llevado a cabo en los hornos rotatorios de la empresa JUNGLE TECH PERÚ SAC (foto 2). Esta empresa se dedica a la exportación del café verde peruano y el horno ha sido construido por ellos para la evaluación de los lotes de café.

En cada proceso de tostación, se carga un peso máximo de 230 g. de café verde. El horno rotatorio tiene una alimentación interna de aire y debe

calentarse todo el sistema hasta una temperatura constante de 240 °C para recién agregar el café verde, inmediatamente después que ha ingresado el café al horno rotatorio, y desciende la temperatura hasta 170 °C. Para el tostado claro se deja que el horno alcance los 202 °C y se descarga el café tostado sobre una rejilla que recibe un flujo de aire a contracorriente. Para el tostado oscuro se procede de manera similar pero el horno debe alcanzar los 210 °C. El tiempo total del proceso de tostación oscila entre 9 y 13 minutos, respectivamente. Durante este lapso de tiempo se producen los denominados primer *crac* y segundo *crac* del tostado. Estos *cracs* son sonidos similares a los producidos cuando se prepara rosetas de maíz. El primer *crac* se escucha a los 195 °C y el segundo *crac* a los 202 °C aproximadamente. El operador especializado en tostación es quien decide finalmente el momento de la descarga. Se toma esta decisión en función del color, olor e incluso sabor del grano tostado, una vez producida la descarga.



**Foto 2:** Horno rotatorio tostador de café JUNGLE TECH PERÚ SAC.

La humedad y contenidos propios a cada café verde determinan el tiempo y temperaturas del proceso de tostación. Por ello, no es posible fijar intervalos de temperatura y tiempo para la obtención de los diferentes tipos de tostados

del café verde. Finalmente, la denominación de tostado claro u oscuro se determina por comparación con los discos de color de la Roasting Color Classification System (Agtron-SCCA, Reno, NV, USA, 1995). En adelante se incluirá las siglas L para el tostado claro y DC para el tostado oscuro (foto 3).



**Foto 3:** Café tostado oscuro QDC (1) y claro QL (2) de Quillabamba. Café tostado oscuro VRDC (3) y claro VRL (4) de Villa Rica.

### III.1.3. Molido del café tostado

De cada tipo de café tostado obtenido en el proceso anterior se tomó 340 g, los cuales fueron fraccionados en dos partes iguales para ser sometidos al proceso de molido con una moledora RANCILLO (foto 4) utilizando la graduación en calidad de molido medio (GR) y en calidad de molido fino (F).



**Foto 4:** Moledora RANCILLO.

#### **III.1.4. Generación del desecho sólido de café**

El molido F es utilizado en la generación de la bebida de café denominada *expreso*. Para este fin fue utilizada la máquina para café expreso La Spaziale (foto 5). Por cada taza de café expreso se utilizó *c.a.* 25 g del café tostado y molido F, haciéndose pasar a presión aproximadamente unos 80 mL de agua caliente. El molido GR es utilizado en la generación de la bebida de café denominado *café americano*. Para cada lote de café americano fue utilizada una cafetera eléctrica BUNN (foto 5). En este caso se utilizó un peso aproximado de 115 g de cada tipo de café tostado y molido GR. La cafetera proporcionó por goteo cerca de dos litros de agua caliente para generar un lote completo de *café americano*. De esta manera, y para cada caso, se obtuvo el desecho sólido de café correspondiente. Estos desechos de café peruano fueron secados en estufa a 110 °C durante 20 horas.



**Foto 5:** Máquina La Spaziale (1) para café expreso y Cafetera eléctrica BUNN (2) para café americano.

### III.1.5. Pre-tratamiento del desecho sólido de café

Cada uno de los desechos de café obtenidos fue sometido al siguiente tratamiento en los laboratorios de la Sección Química de la PUCP:

- Extracción mediante equipo Soxhlet con un litro de agua Milli-Q durante 8 horas. Esta operación fue ejecutada simultáneamente en dos equipos Soxhlet (foto 6) dividiendo la masa total de cada desecho en dos cartuchos.
- Lavado por agitación: se juntaron los dos desechos extraídos de los cartuchos en un vaso de precipitados con 3 L de agua Milli-Q agitándose a temperatura ambiente durante 16 horas.
- Filtrado y secado: se decantó y filtró al vacío la solución de lavado mediante un filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , secado en estufa a 110  $^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas; reposó en desecador por 24 horas.

De esta manera, se obtiene lo que en adelante se denominará borra de café, que será utilizada para las pruebas de adsorción para Cd(II) y Pb(II)



**Foto 6:** Pre-tratamiento de la borra de café mediante equipo Soxhlet.

## **III.2. Características físico-químicas de la borra de café**

### **III.2.1. Grados de tostación del café**

Este parámetro no se evalúa sobre la borra de café, sino sobre el café tostado, como se explicó en el punto III.1. Esta evaluación se efectuó por comparación entre los granos de café tostado y la Escala Agtron- SCCA [33].

### **III.2.2. Determinación de la distribución de tamaño de partícula**

Para las ocho borras de café se trabajó, de manera referencial, con la norma técnica mexicana NMX-F-013-SCFI-2000 Café puro tostado, en grano o molido, sin descafeinar o descafeinado – Especificaciones y métodos de prueba. De manera muy resumida, esta norma mexicana consiste en someter aproximadamente 100 g de muestra de café molido a un juego de cribas con mallas US Estándar N° 12 ( $d = 1,68$  mm), N° 25 ( $d = 0,707$  mm) y N° 40 ( $d = 0,420$  mm) acondicionadas con recipiente de fondo y tapa superior. Las cribas se ordenan verticalmente siguiendo el orden creciente de la abertura ( $d$ ) de las mallas, para luego ser sometidas al equipo vibrador para cribas durante 5

minutos. Una vez establecidos los pesos de las fracciones en cada intervalo de tamaño de partícula, se califica el grado de molienda del café como muy fino, fino, medio o grueso. Cada una de estas calificaciones se alcanza cuando más del 51 % en peso de la muestra corresponden a un tamaño de partícula menor o igual a 0,42 mm; mayor a 0,42 y menor o igual a 0,707 mm; mayor a 0,707 y menor o igual a 1,68 mm; y mayor a 1,68; respectivamente [44].

El equipo utilizado fue un Agitador de Cribas ELE International *EI80-0445* y el juego cribas ASTM-E11 de 8" de diámetro en los laboratorios de la Sección Química de la PUCP.

### **III.2.3. Determinación del contenido de humedad**

Para las ocho borras de café, se trabajó de manera referencial con la norma técnica peruana NTP-ISO 11294-2001 Café tostado molido. Determinación del contenido de humedad. Método de determinación de pérdida de masa a 103 °C. Método de rutina. De manera muy resumida, esta norma técnica peruana consiste en pesar aproximadamente 5 g de la muestra en una balanza con una precisión de 0,1 mg, se coloca en un plato petri que tenga una área efectiva de, por lo menos, 18 cm<sup>2</sup>, equivalente a un petri de 50 mm de diámetro mínimo y entre 25 a 30 mm de profundidad, luego se coloca en la estufa a 103 °C por dos horas [43].

Los equipos utilizados fueron una balanza analítica OHAUS modelo Adventurer AR2140, linealidad de  $\pm 0,3$  mg y una estufa MEMMERT modelo UE 400 en los laboratorios de la Sección Química de la PUCP.

### **III.2.4. Determinación de grasas como extracto etéreo**

Para las ocho borras de café se trabajó, de manera referencial, con la norma técnica mexicana NMX-F-013-SCFI-2000. Esta consiste en someter aproximadamente 2 g de café molido (libre de humedad) a una extracción mediante Soxhlet durante 15 horas con aproximadamente 80 mL de éter de petróleo [44].

### III.3. Métodos de adsorción de cadmio

#### III.3.1. Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción

Las pruebas de adsorción fueron efectuadas por lotes utilizando 0,50 g de cada tipo de borra de café en 200 mL de una solución estándar de 10 ppm de Cd(II) mediante agitación orbital continua a 172 rpm durante 18 horas y por duplicado, para los valores de pH de 2,0; 3,0; 4,0; 5,5 y 6,5. El pH de las soluciones estándares fue ajustado utilizando soluciones de ácido nítrico y amoniacal diluidas. Al término del tiempo establecido, se filtró al vacío la suspensión recuperando la solución remanente mediante un filtro de membrana con tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

La relación masa de adsorbente a volumen de solución conteniendo el adsorbato fue establecida en función a los antecedentes de investigaciones similares efectuadas por Djati *et al.* y Minamisawa *et al.* [2, 3].

Esta solución remanente fue analizada con un espectrofotómetro de absorción atómica (AA) Perkin Elmer Serie 3100 en los laboratorios de la Sección Química de la PUCP, cuantificándose el contenido metálico no adsorbido por la borra de café y, de esta manera, estableciéndose la adsorción de Cd(II) acuoso. Se determinó el pH óptimo y luego se seleccionó la borra de café de máxima adsorción, tanto para el de Q como el de VR.

Las soluciones acuosas de Cd(II) fueron preparadas por dilución de una solución estándar de 1 000  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd(II) como  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 M Merck de grado PA y agua desionizada (Sistema Milli-Q Millipore, denominada Milli-Q). Todos los otros reactivos fueron de Merck de grado QP. Las mediciones de pH se efectuaron con un medidor portátil Thermo Orion Modelo 230 Aplus con electrodo de gel pH Triode L/M con conector BNC/DIN Modelo 9107BN. Para la agitación se utilizó un Agitador Orbital GFL 3017 en los laboratorios de Metalurgia de la Sección Ingeniería de Minas de la PUCP (foto 7).



**Foto 7:** Pruebas de adsorción con el agitador orbital GFL 3017.

### **III.3.2. Determinación del tiempo de residencia óptimo al pH óptimo**

Establecido el pH óptimo, se repitió el proceso de adsorción con el mismo procedimiento descrito en la sección anterior con la diferencia de que el lote fue de nueve erlenmeyers conteniendo cada uno 0,50 g del tipo de borra de café en 200 mL de la solución de Cd(II) al pH óptimo habiéndose agitado durante 24 horas consecutivas, retirando un erlenmeyer por vez a las 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 14,0 y 24,0 horas. Antes de la cuantificación del contenido metálico remanente por AA, se procedió de la manera ya descrita en la determinación del pH óptimo.

Esta determinación se aplicó a cada uno de los dos tipos de borra de café seleccionados de acuerdo a lo indicado en el punto III.3.1.

### **III.3.3. Adsorción de Cd(II) para evaluación de las isothermas de Langmuir y Freundlich**

Establecido el pH y tiempo de residencia óptimos, se repitió el proceso de adsorción con el mismo procedimiento descrito en la sección anterior con la diferencia de que el lote fue de siete erlenmeyers conteniendo cada uno 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 y 6,00 g del tipo de borra de café en 200 mL de la solución de Cd(II) al pH y tiempo de residencia óptimos. Previamente a la cuantificación mediante AA del contenido metálico remanente, se procedió de la manera ya descrita en la determinación del pH óptimo.

Esta determinación se aplicó a cada uno de los dos tipos de borra de café seleccionados de acuerdo a lo indicado en el punto III.3.1.

## **III.4. Métodos de adsorción de plomo**

### **III.4.1. Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción**

La metodología es análoga a la utilizada en las pruebas de adsorción de cadmio. La única diferencia radica en que las soluciones acuosas de Pb(II) fueron preparadas por dilución de una solución estándar de 1 000 mg L<sup>-1</sup> de Pb(II) como Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en HNO<sub>3</sub> al 2% en peso Fisher Chemicals de grado PA y agua desionizada Milli-Q. Así mismo, se determinó el pH óptimo y luego se seleccionó la borra de café de máxima adsorción, tanto para el de Q como el de VR.

### **III.4.2. Determinación del tiempo de residencia óptimo al pH óptimo**

El procedimiento es análogo al utilizado con el cadmio. La diferencia radica en que, en este caso, se evaluó un lote de siete erlenmeyers y los intervalos de tiempo fueron de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 2,00; 4,00 y 6,00 horas.

Esta determinación se aplicó a cada uno de los dos tipos de borra de café seleccionados de acuerdo a lo indicado en el punto III.4.1.

### **III.4.3. Adsorción de Pb(II) para evaluación de las isothermas de Langmuir y Freundlich**

La metodología es análoga a la utilizada para el cadmio, la diferencia radica en que se evaluó un lote de seis erlenmeyers conteniendo cada uno 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,30 y 0,40 g en 200 mL de la solución estándar de Pb(II) al pH y tiempo de residencia óptimos determinados en los puntos anteriores.

Esta determinación se aplicó a cada uno de los dos tipos de borra de café seleccionados de acuerdo a lo indicado en el punto III.4.1.



## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### IV.1. Preparación de la borra de café

#### IV.1.1. Tostado del café verde

En la tabla 2 se resume los resultados de los procesos de tostación ejecutados para la obtención del café tostado claro (L) y oscuro (DC) para el café verde de VR y Q.

**Tabla 2.** Procesos de tostación para la obtención de café tostado claro y oscuro

Café Verde	Masa cargada (g)	Tipo de tostado	Masa descargada (g)	Café tostado	Masa total (g)	Pérdida de peso (%)
Q	231	L	190	QL	373	17,3
Q	220	L	183			
VR	223	L	181	VRL	373	18,2
VR	233	L	192			
Q	226	DC	178	QDC	361	20,1
Q	226	DC	183			
VR	224	DC	178	VRDC	355	21,3
VR	227	DC	177			

De esta tabla se puede inferir que, a mayor grado de tostación del café verde, la pérdida de peso es mayor. Esto es consecuencia de la pérdida de humedad y de una serie de reacciones químicas que producen dióxido de carbono y un sinnúmero de sustancias que se volatilizan parcialmente.

Lyman *et al.* [6] describen los cambios producidos en la tostación del café de la siguiente manera: antes del primer *crac* de tostación, ocurren reacciones de hidrólisis de los sacáridos contenidos en el café verde produciendo glucosa, fructosa, manosa y galactosa. El polisacárido celulosa, que constituye la

estructura de soporte del grano de café, sufre hidrólisis parcial en el ambiente interno ligeramente ácido del grano de café incrementando, de esta manera, la liberación de glucosa y reduciendo la dureza de las paredes del grano de café. A 100 °C, se liberan las moléculas de agua que no se encontraban fuertemente enlazadas a las sustancias orgánicas y, a 120 °C, la presión de vapor del agua en el grano de café tostado alcanza las 30 lb/pulg<sup>2</sup>. Esto origina que las paredes debilitadas de celulosa se rompan produciendo la señal audible del primer *crac*. Al continuar subiendo la temperatura, comienzan las reacciones de Maillard que involucran la apertura de anillos de azúcares con aminoácidos. Las aldosaminas y cetosaminas formadas en estas reacciones iniciales pueden ciclarse entre ellas o con otros compuestos. Al continuar subiendo la temperatura de tostación, cuando se alcanzan los 160 °C, se inician las reacciones de degradación de Strecker que finalmente producen liberación de dióxido de carbono, aldehídos y aminocetonas. Estas dos últimas pueden también ciclarse. Por otro lado, la cantidad de ácidos grasos se incrementa por la hidrólisis de los lípidos a estas elevadas temperaturas. Considerando que los ácidos grasos son tensoactivos, estos contribuyen a solubilizar sustancias menos polares en la fase acuosa. La celulosa, por encima de los 160 °C, continúa hidrolizándose y torna al grano tostado más débil y brillante. Cuando la presión del dióxido de carbono excede la fuerza de la pared celulósica del grano de café, se produce el segundo *crac* y empieza a caramelizarse el exceso de moléculas de azúcar generando aldehídos no cíclicos, cetonas y ácidos. Al continuar elevándose la temperatura, se comienza a producir la degradación de muchas moléculas orgánicas produciéndose entre otros compuestos el ácido pirúvico, los ácidos cafeicos y los ácidos quínicos. Sin embargo, la cafeína es sumamente estable a estas condiciones y permanece inalterable en el grano tostado. En resumen, gracias a las técnicas de cromatografía de gases y de capa fina estos autores comprobaron que más de 800 compuestos son producidos en el grano de café durante el proceso de tostación.

#### **IV.1.2. Molido del café tostado**

Luego del tostado del café de Q y VR, se procedió a moler el café en dos tipos de molienda utilizando para ello la moledora RANCILLO. La graduación se coloca en máxima apertura, a fin de conseguir la molienda más gruesa posible, y en la de mínima apertura, para conseguir la molienda más fina, identificando los dos tipos de molienda como GR y F, respectivamente. En cada operación de molienda, las pérdidas de masa debido al proceso de reducción de tamaño oscilaron entre 1 y 4%.

De esta manera, se generaron cuatro tipos de café tostado y molido para cada café de Q y VR, consiguiendo finalmente ocho tipos que fueron identificados como QLGR, QLF, VRLGR, VRLF, QDCGR, QDCF, VRDCGR y VRDCF. Esta denominación permite identificar el origen, grado de tostación y grado de molienda del café que se encuentra listo para someterse a la preparación de la tradicional bebida denominada *café*.

#### **IV.1.3. Generación y pre-tratamiento del desecho sólido de café para la obtención de la borra de café**

Los ocho tipos de café tostado y molido fueron sometidos al proceso de obtención de la bebida *café*. Como se indicara anteriormente, solo los molidos F son sometidos a la preparación del *café expreso* y los molidos GR a la de *café americano*.

Una vez obtenidos los ocho desechos sólidos de café, cada uno de ellos fue sometido al pre-tratamiento descrito en la metodología experimental para obtener los ocho tipos de borra de café que serán identificados como QLGRP, QLFP, VRLGRP, VRLFP, QDCGRP, QDCFP, VRDCGRP y VRDCFP. Estos fueron utilizados para la pruebas de adsorción con las soluciones acuosas de los cationes divalentes de cadmio y plomo.

En la tabla 3 se resume las masas procesadas y obtenidas en las dos etapas de este procedimiento que culmina con la obtención de los ocho tipos de borra de café peruano.

**Tabla 3.** Generación de los ocho tipos de borra de café peruano a partir del café tostado y molido

Tipo de café tostado y molido	Masa para generar el desecho sólido de café (g)	Masa de desecho sólido de café para pre-tratamiento (g)	Tipos de borra de café	Masa total seca (g)	Pérdida de peso (%)
QLGR	117	98	QLGRP	85	27
QLF	120	102	QLFP	77	36
VRLGR	115	95	VRLGRP	82	29
VRLF	117	97	VRLFP	78	33
QDCGR	117	99	QDCGRP	84	28
QDCF	119	92	QDCFP	76	36
VRDCGR	117	98	VRDCGRP	83	29
VRDCF	120	99	VRDCFP	78	35

De los resultados observados en la tabla 3, se destaca que en la ruta de proceso que siguen los cafés tostados y molidos para convertirse en borra de café, los más finos (F) sufren una mayor pérdida de peso que los molidos más gruesos (GR). Como se aprecia en la tabla 3, los primeros han tenido una pérdida de peso entre 33 y 36%, y los otros una pérdida de peso entre 27 y 29%. Esto se debe a que en la etapa de pre-tratamiento de los desechos sólidos de café, al someterse a los lavados acuosos, en las borras de café más finos se promueve que este material fino permanezca suspendido y al efectuar el decantado previo al filtrado es mayor la borra de café perdido.

## IV.2. Características físico-químicas de la borra de café

### IV.2.1. Grados de tostación del café

El café tostado claro (L) se encontró en el rango de 60 a 70 de la escala Agtron-SCCA, y el café tostado oscuro (DC) se ubica en el rango de 30 a 40. Esta escala fue desarrollada especialmente para clasificar el color del café verde tostado. Conforme aumenta la temperatura de tostación, el color del grano de café verde, que es verde grisáceo pálido, irá virando hacia la gama de colores desde amarillo pasando por naranja, marrón, marrón oscuro hasta negro. El extremo amarillo tiene un calificativo de 90 y el extremo negro un calificativo de 20, es decir, tostado muy claro y tostado muy oscuro, respectivamente [45].

### IV.2.2. Determinación de la distribución de tamaño de partícula

Los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula efectuada para los ocho tipos de borra de café peruano se presentan en la tabla 4. Las ocho borras de café presentan solo dos grados de molienda de los considerados por la norma mexicana como grado de molienda medio (GR) y grado de molienda fino (F).

**Tabla 4.** Distribución de tamaño de partícula para las borras de café peruano

Tamaño de partícula (d), mm	Distribución porcentual del tamaño de partícula (%)							
	QLGRP	QLFP	VRLGRP	VRLFP	QDCGRP	QDCFP	VRDCGRP	VRDCFP
$d > 1,68$	0,3	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
$0,707 < d \leq 1,68$	56,4	2,3	58,6	4,2	56,1	4,2	58,6	5,4
$0,420 < d \leq 0,707$	22,5	52,0	20,3	55,3	23,2	51,0	21,4	58,4
$d \leq 0,420$	20,8	45,7	21,0	40,5	20,2	44,8	19,5	36,2
Grado de Molienda	Medio	Fino	Medio	Fino	Medio	Fino	Medio	Fino

### IV.2.3. Determinación del contenido de humedad

El contenido de humedad, por duplicado, para los ocho tipos de borra de café peruano se presenta en la tabla 5. Aquí se aprecia que las borras de café con

grado de molienda fino presentan un contenido de humedad hasta 10% mayor que sus contrapartes con grado de molienda medio, a excepción de la borra de café de VR que ha tenido un tostado oscuro y la diferencia es tan solo del 1%.

Este comportamiento es explicable si se compara el área superficial para las mismas cantidades de masa de café con grado de molienda fino y con grado de molienda medio. El primero tiene una mayor área superficial que el segundo, lo cual justifica la mayor retención de agua.

**Tabla 5.** Determinación del contenido de humedad para las borras de café peruano

Borra de café	Contenido de humedad porcentual promedio (%)
QLGRP	5,04
QLFP	5,46
VRLGRP	5,04
VRLFP	5,36
QDCGRP	5,06
QDCFP	5,64
VRDCGRP	5,44
VRDCFP	5,51

#### IV.2.4. Determinación de grasas como extracto etéreo

Las determinaciones efectuadas a las borras de café se resumen en la tabla 6. Con estos resultados, al comparar los contenidos de grasa en los tipos de borra de café que solo se diferencian en su grado de molienda como QLGRP con QLFP, VRLGRP con VRLFP, QDCGRP con QDCFP y VRDCGR con VRDCFP, se aprecia que el contenido de grasas en los de grado de molienda fino es mayor entre 25 y 68% respecto de los de grado de molienda medio. Para explicar estas diferencias de contenido graso. Se debe recordar que el

café con grado de molienda fino se utiliza para la preparación de *café expreso* y el de grado de molienda medio para la preparación de *café americano*. Al efectuar estos preparados, la relación de pesos café-molido:agua es de 1:3 para el *café expreso* y de 1:17 para el *café americano*. Por esta razón, la extracción de los constituyentes del café es más exhaustiva en los de grado de molienda medio que en los finos, debido a la mayor cantidad de agua en la que se pueden disolver los diferentes constituyentes de la bebida *café*.

**Tabla 6.** Determinación de grasas como extracto etéreo para las borras de café peruano

Borra de café	Grasas como extracto etéreo (%)
QLGRP	6,31
VRLGRP	5,87
QDCGRP	6,96
VRDCGRP	6,83
QLFP	7,87
VRLFP	9,60
QDCFP	11,66
VRDCFP	11,04

Los procesos de extracción acuosa en la preparación de la bebida *café* son bastante complejos por la alta cantidad de compuestos que son solubilizados y que van modificando las propiedades del extracto acuoso para solubilizar sustancias menos polares como las grasas a que se refiere el extracto etéreo [6]. Algunas de estas sustancias son los ácidos grasos como el palmítico, linoleico, oleico y esteárico entre otros [46].

### IV.3. Adsorción de cadmio

#### IV.3.1. Determinación de pH óptimo y selección de la borra de café con mayor adsorción

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 7 a 14 para las borras de café: QLGRP, QLFP, VRLGRP, VRLFP, QDCGRP, QDCFP, VRDCGRP y VRDCFP.

**Tabla 7.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,1	0,5	2,1	0,5	0
	2,1	0,5			
3,0	3,1	3,7	3,1	3,7	0
	3,1	3,7			
4,0	5,0	56,7	4,9	56,9	0,3
	4,8	57,1			
5,5	5,3	70,1	5,2	68,9	1,7
	5,2	67,7			
6,5	5,4	76,5	5,4	76,8	0,5
	5,5	77,2			

Temperatura del ambiente entre 21 y 24 °C

Como se aprecia en las tablas 7 y 8, para las borras de café de Q tostado claro con grados de molienda medio y fino, la mayor adsorción del Cd(II) se encuentra a un pH de 6,5. La desviación estándar ( $\sigma$ ) obtenida en cada caso indica que la incertidumbre es mínima. Por otro lado, se observa que las soluciones con un pH inicial menor a 4,0 al alcanzar el equilibrio, tienden a aumentar su pH y las que tienen un pH inicial de 5,5 y 6,5 tienden a disminuir su pH. Yen *et al.* comprobaron que en los desechos sólidos del café habían contenidos residuales de alcaloides y otras sustancias [35]. Es posible que algunas de estas sustancias también estén presentes en las borras de café produciendo los cambios observados en el pH final.

**Tabla 8.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,4	2,0	0,4	0
	2,0	0,4			
3,0	3,3	1,1	3,3	1,1	0
	3,3	1,1			
4,0	4,4	31,6	4,6	33,7	3,0
	4,7	35,8			
5,5	4,5	43,0	5,2	44,0	1,4
	5,8	45,0			
6,5	5,1	67,9	5,2	68,0	0,1
	5,2	68,0			

Temperatura del ambiente entre 18 y 20 °C

**Tabla 9.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	2,1	2,0	2,9	1,1
	2,1	3,7			
3,0	3,2	9,0	3,2	9,4	0,5
	3,2	9,7			
4,0	4,6	54,1	4,6	54,5	0,6
	4,7	54,9			
5,5	5,1	68,6	5,0	68,6	0
	4,8	68,6			
6,5	5,1	77,3	5,1	77,0	0,5
	5,1	76,6			

Temperatura del ambiente entre 24 y 26 °C

**Tabla 10.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,2	1,9	0,2	0
	2,0	0,2			
3,0	3,3	4,4	3,2	4,4	0
	3,3	4,4			
4,0	4,4	40,3	4,5	41,6	1,8
	4,7	42,8			
5,5	4,5	50,1	4,8	50,5	0,6
	5,8	50,9			
6,5	5,1	56,5	4,9	57,4	1,2
	5,2	58,2			

Temperatura del ambiente entre 20 y 24 °C

En las tablas 9 y 10, para las borras de café de VR tostado claro con grados de molienda medio y fino, se observa nuevamente la misma tendencia en las variaciones del pH final en los procesos de adsorción. También se aprecia que la borra de café con molido medio presenta una mayor adsorción que la borra de café con molido fino. Esto resulta singular debido a que, la molienda fina cuenta con una mayor área superficial, por lo tanto, la posibilidad de adsorción es mayor. Sin embargo, como se mencionó en la sección IV.2.4, las diferencias en la preparación de *café expreso* y *café americano*, al parecer, tienen un mayor efecto en el contenido de sustancias residuales en las borras de café. Esto se presenta a pesar de todo el procedimiento posterior utilizado en la preparación de la borra de café, donde se utilizaron aproximadamente las mismas cantidades de agua para el lavado de los desechos sólidos de café, a fin de disminuir al mínimo las sustancias remanentes. Este procedimiento no logra su objetivo equitativamente para ambos molidos debido a que se observó que, las soluciones mostraron una ligera coloración café, a diferencia de lo observado para el molido medio al final de los ensayos de adsorción con borras de café con molido fino.

**Tabla 11.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,0	2,0	0,0	0
	2,1	0,0			
3,0	3,2	0,8	3,2	1,2	0,6
	3,2	1,7			
4,0	4,6	59,1	5,2	58,1	1,4
	4,7	57,1			
5,5	5,1	70,3	5,6	70,3	0
	4,8	70,3			
6,5	5,1	72,9	5,7	73,7	1,1
	5,1	74,4			

Temperatura del ambiente entre 22 y 24 °C

**Tabla 12.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,4	2,2	0,4	0
	2,0	0,4			
3,0	3,3	1,1	3,2	1,1	0
	3,3	1,1			
4,0	4,4	23,0	4,3	23,9	1,2
	4,7	24,7			
5,5	4,5	45,0	4,4	45,2	0,3
	5,8	45,4			
6,5	5,1	53,6	4,7	53,1	0,7
	5,2	52,6			

Temperatura del ambiente entre 18 y 20 °C

En las tablas 11 y 12, para las borras de café de Q tostado oscuro con grados de molienda medio y fino respectivamente, se continúa manifestando la tendencia de mayor adsorción del grado de molienda medio sobre el fino. Comparando con los resultados de las tablas 7 y 8 para las borras de café de Q tostado claro y, de acuerdo a los antecedentes encontrados en las investigaciones de Djati *et al.* quienes comprobaron que a mayor grado de tostación del café obtenían una mayor adsorción de Cd(II) y Pb(II) [2], se debe esperar la misma tendencia en esta investigación. Sin embargo, aplicando el criterio de las desviaciones estándares para los resultados de las tablas mencionadas en cuanto a las adsorciones obtenidas para el pH 6,5 se podría establecer una adsorción para la borra de café QLGRP de 76,3 % comparado con una adsorción de la borra de café QDCGRP de 74,8%. Entonces, se podría considerar que para ambos tostados la adsorción fue comparable. Por otro lado, habría que tener en cuenta el efecto que producirían los constituyentes residuales del café solubles en agua, como la melanoidina ApV que tiene un comprobado efecto quelante en los iones metálicos de Cu, Fe y Zn [39].

**Tabla 13.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,3	2,0	0,3	0
	2,1	0,3			
3,0	3,2	5,1	3,2	5,1	0
	3,2	5,1			
4,0	4,6	68,4	4,8	68,4	0
	4,7	68,4			
5,5	5,1	77,9	5,0	78,1	0,3
	4,8	78,3			
6,5	5,1	78,6	5,1	79,1	0,7
	5,1	79,6			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 °C

**Tabla 14.** Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,2	2,2	0,2	0
	2,0	0,2			
3,0	3,3	0,2	3,3	0,6	0,6
	3,3	1,0			
4,0	4,4	43,2	6,0	44,1	1,3
	4,7	45,0			
5,5	4,5	54,4	5,8	55,4	1,5
	5,8	56,5			
6,5	5,1	61,8	5,1	62,3	0,6
	5,2	62,7			

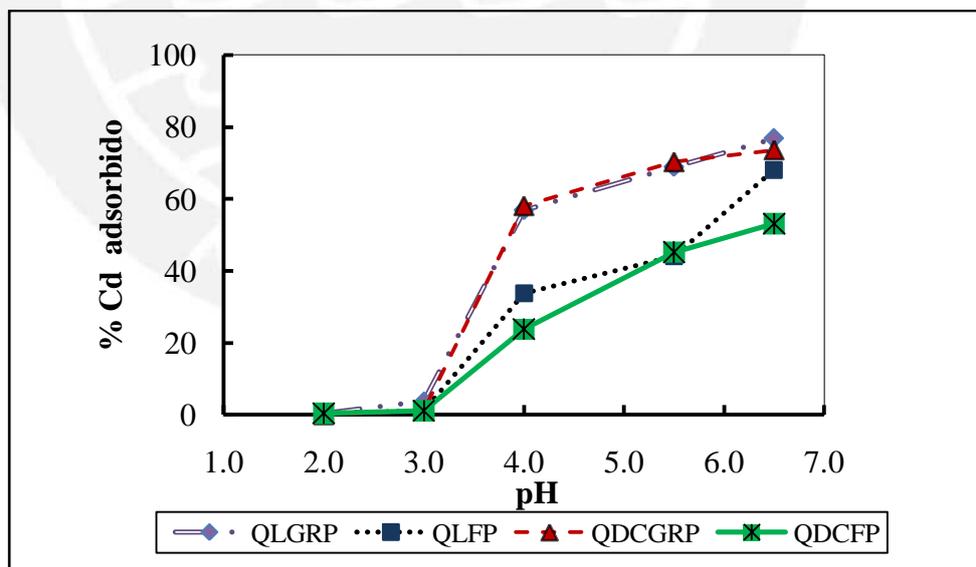
Temperatura del ambiente entre 19 y 21 °C

Al igual que en los casos anteriores, para las borras de café de VR tostado oscuro con grados de molienda medio y fino respectivamente (tablas 13 y 14) se mantiene la mayor adsorción del grado de molienda medio sobre el fino.

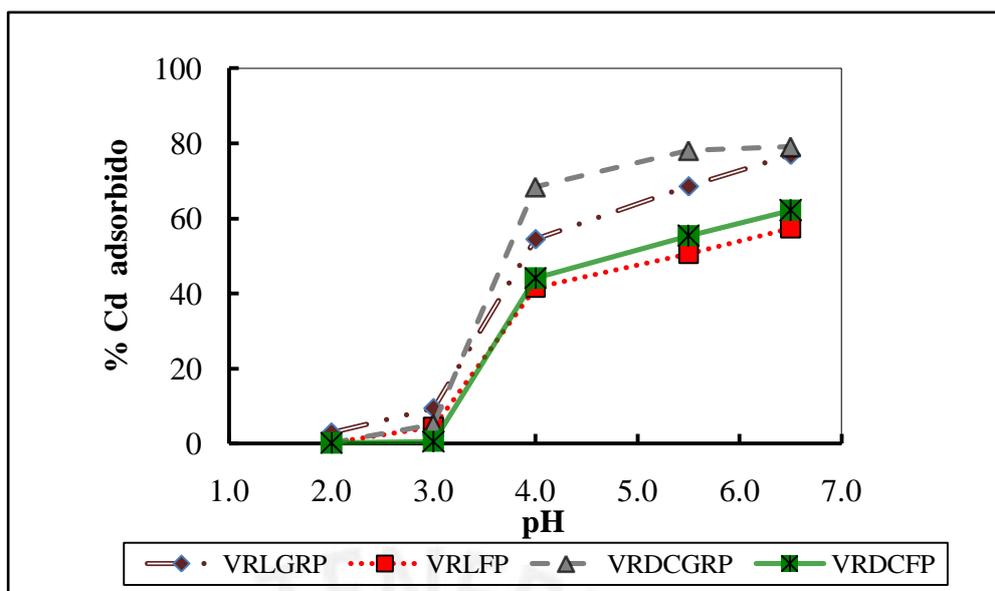
A diferencia de lo encontrado para las borras de café de Q, en los resultados de las tablas 9 y 10 para las borras de café de VR tostado claro, sí se cumple que la mayor adsorción ocurre con las borras de café con mayor grado de tostación tal como reportan Djati *et al.* Aunque se debe precisar que la diferencia porcentual entre la adsorción de la borra de café de VR tostado oscuro con grado de molienda medio es mayor tan solo en 2% respecto del tostado claro con grado de molienda medio. Si se hace una comparación análoga para las borras de café de VR con grado de molienda fino, el tostado oscuro presenta una adsorción 5% mayor que el tostado claro.

#### IV.3.1.1. Adsorción de Cd(II) en función del pH

Los resultados para la adsorción del Cd(II) para los tipos de borra de café, proveniente del café verde obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco y de Villa Rica/Pasco, se aprecian en las figuras 5 y 6. Allí se puede apreciar que el pH óptimo de adsorción es de 6,5, independientemente del grado de tostación y molienda que antecedieron a los procesos de obtención de las borras de café peruano. Estos resultados tienen coherencia con los obtenidos por Minamisawa *et al.* donde el pH fue de 6,7 [3]. Sin embargo, en las investigaciones de Djati *et al.* el pH fue de 9,5 [2]; resultando justificable esta diferencia debido a que trabajaron con soluciones de 1 ppm de Cd(II) a diferencia de los 10 ppm utilizados en el presente trabajo. Precisamente, si se revisa la figura 2 respecto a la especiación del Cd(II) a lo largo del rango del pH, no se trabajó a valores de superiores a 6,5 porque comienza a disminuir la abundancia del ión Cd(II) acuoso, siendo posible la generación de iones complejos aniónicos, catiónicos y/o la precipitación del hidróxido de cadmio.



**Figura 5:** Variación de adsorción de Cd(II) en función del pH para las borras de café del Cusco.

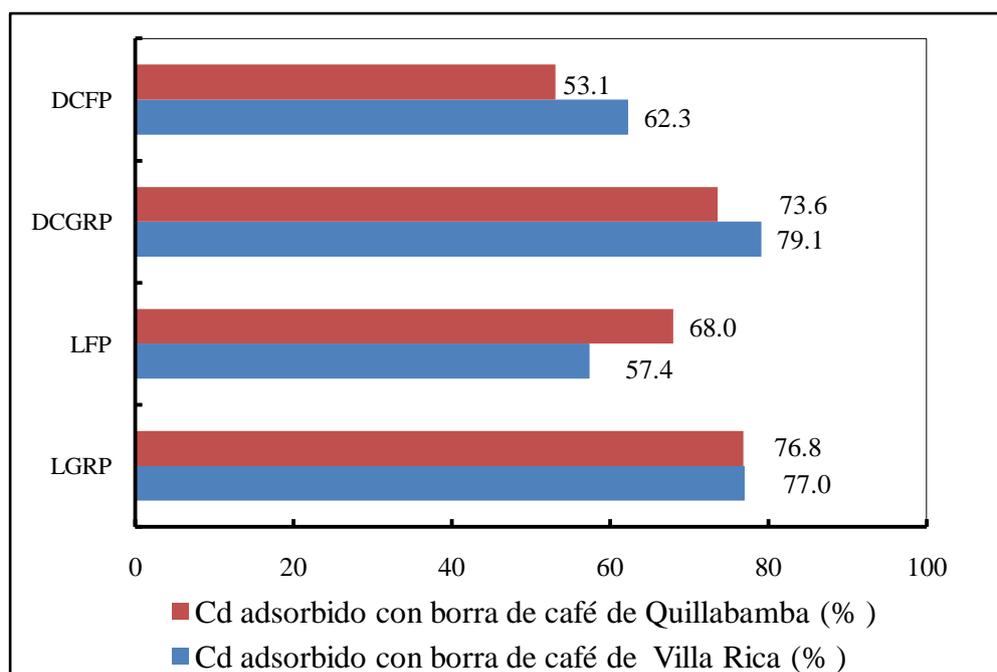


**Figura 6:** Variación de adsorción de Cd(II) en función del pH para las borras de café de Pasco.

#### IV.3.1.2. Tipo de borra de café con mayor adsorción de Cd(II) a pH 6,5

Para esta determinación, se debe analizar el efecto de la distribución de tamaño de partícula y el grado de tostación, para ello es útil la figura 7, donde se resume los resultados obtenidos para los ocho tipos de borra de café peruano.

Si se analiza, la figura 7 se puede observar que las borras de café con grado de molienda medio tienen una mayor adsorción que los de molido fino. Por otro lado, es interesante revisar las investigaciones de Mateus *et al.* sobre las interacciones del agua y el café tostado y molido durante los procesos de humectación. En estas investigaciones se comprobó que, cuando un gramo de café tostado y molido contiene, al menos, medio gramo de agua, la porosidad cerrada del café disminuye. Como es de suponer, el hinchamiento producido en el café bajo estas circunstancias, hace posible esta característica. Sin embargo, en pruebas con diferentes tamaños de partícula de café tostado y molido, se comprobó que, cuando el tamaño de partícula es inferior a 0,4 mm, la porosidad cerrada comienza a incrementarse nuevamente, fenómeno que no fue observado para partículas con un tamaño superior a 1,1 mm [34].



**Figura 7:** Variación de adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.

Si se revisa la tabla 4 para la distribución del tamaño de partícula de las borras de café utilizadas se observa que las borras de café con molienda fina tienen entre 36 y 46% de partículas con tamaño igual o inferior a los 0,420 mm y entre 2 y 5% de partículas con tamaño superior a los 0,707 mm;. En cambio, para las borras de café con grado de molienda medio, solo entre el 20 y 21% tienen un tamaño igual o inferior a los 0,420 mm y entre 56 y 59% de partículas con tamaño superior a los 0,707 mm. Estos antecedentes podrían explicar la tendencia a una mayor adsorción en las borras de café con grado de molienda medio respecto de las de grado de molienda fino observada en este trabajo.

Djati *et al.* han comprobado que el café molido, que no ha sido utilizado para la preparación de la bebida café, comparado con sus desechos sólidos de café, tiene muy poca capacidad adsorbente. Es decir, el café molido debe pasar por el proceso de preparación de la bebida café para que se puedan crear los sitios de anclaje donde serán retenidos los cationes metálicos divalentes [2]. También han comprobado que la composición residual de compuestos

fenólicos, polifenólicos, no fenólicos y flavonoides es considerable, habiendo mostrado muchos de estos compuestos actividades quelantes con cationes metálicos divalentes [4, 35]. Es evidente que la función adsorbente no es solo de la celulosa, sino en conjunto con los componentes residuales que quedan en la borra y que juegan su rol de sustancias adsorptivas, que permiten la adsorción sobre la estructura celulósica de la borra de café [36]. Al parecer, existe una relación entre estos antecedentes y lo observado durante los ensayos de adsorción, en lo referido a los valores de pH finales y las ligeras coloraciones que presentan las soluciones acuosas al final de los ensayos de adsorción, en especial, aquellos efectuados con borras de café con molienda fina. Estos resultados sugieren que algunas de estas sustancias pueden tener una participación activa en el mecanismo de adsorción de Cd(II).

Finalmente, si se considera la influencia del grado de tostación en la adsorción, revisando la figura 7 se puede concluir que para las borras de café de VR la adsorción es mayor cuanto mayor es el grado de tostación, pero para las de Q son similares en ambos grados de tostación. Por otro lado, respecto al grado de molienda y su influencia en una mayor adsorción las borras de café de Q y VR presentan mayor adsorción en el grado de molienda medio que en el fino. De ello se puede presumir que el efecto del grado de molienda, asociado a las características durante la humectación de la borra de café para partículas inferiores a 0,4 mm, resulta más relevante que el grado de tostación. En consecuencia, por su mayor adsorción se seleccionan para las siguientes pruebas las borras de café QDCGRP y VRDCGRP.

#### **IV.3.2. Tiempo de residencia óptimo a pH 6,5**

Los resultados obtenidos para las borras de café de Quillabamba/Cusco (QDCGRP) y de Villa Rica/Pasco (VRDCGRP) dieron un tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio, en el proceso de adsorción, de 10 horas como se consigna en la tabla 15 y figura 8. Se puede apreciar que el pH final del proceso, cuando se alcanza el equilibrio, se estabiliza entre 5,2 y 5,3 para QDCGRP y entre 5,4 y 5,5 para VRDCGRP. Aunque estos valores de pH ya

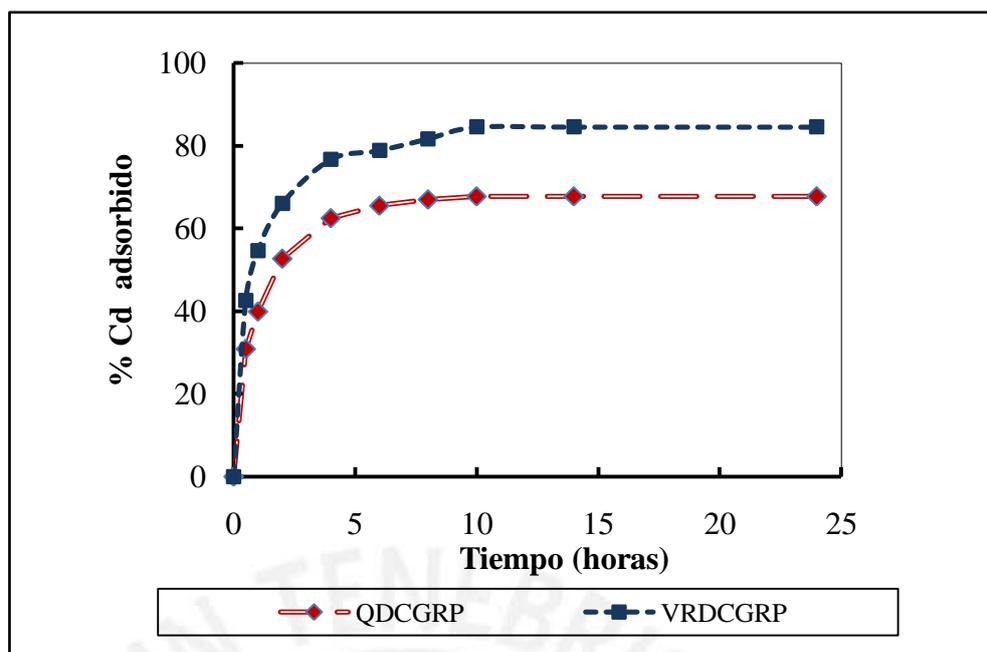
se habían alcanzado durante las dos primeras horas de adsorción, las causas probables de la variación del pH pueden ser las diferentes sustancias remanentes en la borra de café que van solubilizándose en la solución acuosa y van modificando el equilibrio. Si bien, algunas de estas sustancias, en los diferentes tipos de borra de café pueden ser las mismas, su contenido residual en las diferentes borras de café puede ser distinto.

**Tabla 15.** Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa para los tipos de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 6,5

Tiempo (horas)	QDCGRP		VRDCGRP	
	pH final	Cd adsorbido (%)	pH final	Cd adsorbido (%)
0,5	5,7	30,9	5,9	42,6
1,0	5,3	39,9	5,6	54,6
2,0	5,2	52,7	5,5	66,0
4,0	5,2	62,5	5,5	76,7
6,0	5,6	65,6	5,4	78,8
8,0	5,1	67,1	5,5	81,7
10,0	5,2	67,8	5,5	84,5
14,0	5,3	67,8	5,4	84,5
24,0	5,2	67,8	5,4	84,5

Temperatura del ambiente entre 19 y 21 °C

Se manifiesta nuevamente la mayor adsorción de la borra de café de Villa Rica/Pasco respecto a la de Quillabamba/Cusco, en un 24%. El tiempo empleado en la determinación del pH óptimo de 18 horas queda validado por las 10 horas de tiempo óptimo obtenidos en esta determinación.



**Figura 8:** Tiempo óptimo de equilibrio en 10 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 6,5

#### IV.3.3. Evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) con borra de café

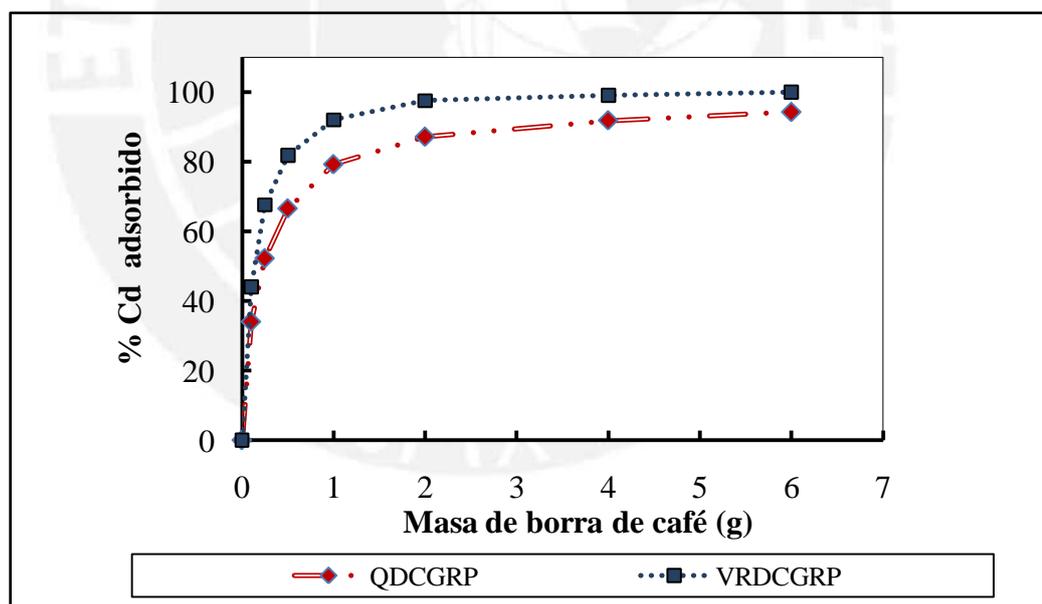
Para la obtención de estos resultados se empleó el pH óptimo de 6,5 y el tiempo óptimo de equilibrio determinado en 10 horas para las borras de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para la VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco. En la tabla 16 y figura 9 se resume los resultados obtenidos para las borras de café con tostado oscuro y grado de molienda medio de Quillabamba y Villa Rica.

Resulta interesante señalar que el pH final en estas pruebas va disminuyendo hasta un valor de 4,5 para la borra de café QDCGRP y hasta un valor de 4,9 para la borra de café VRDCGRP, conforme se aumenta la cantidad de borra de café. Esto indicaría que el contenido de sustancias acidificantes en la borra de café de Quillabamba es mayor que la de Villa Rica.

**Tabla 16.** Adsorción de Cd(II) en solución acuosa a pH 6,5 con diferentes masas de la borra de café QDCGRP y VRDCGRP

Masa de borra de café (g)	QDCGRP				VRDCGRP			
	pH final	Cd <sup>2+</sup> residual (mg/L)	Cd adsorbido (mg/g)	Cd adsorbido (%)	pH final	Cd <sup>2+</sup> residual (mg/L)	Cd adsorbido (mg/g)	Cd adsorbido (%)
0,10	6,0	6,597	33,9	34,0	6,0	5,595	43,3	44,1
0,25	6,0	4,776	20,9	52,2	5,5	3,236	27,0	67,6
0,50	6,0	3,352	13,3	66,5	5,4	1,820	16,4	81,8
1,00	4,9	2,085	7,9	79,2	5,2	0,797	9,2	92,0
2,00	5,9	1,294	4,4	87,1	5,1	0,247	4,9	97,5
4,00	4,6	0,819	2,3	91,8	5,0	0,089	2,5	99,1
6,00	4,5	0,581	1,6	94,2	4,9	0,011	1,7	99,9

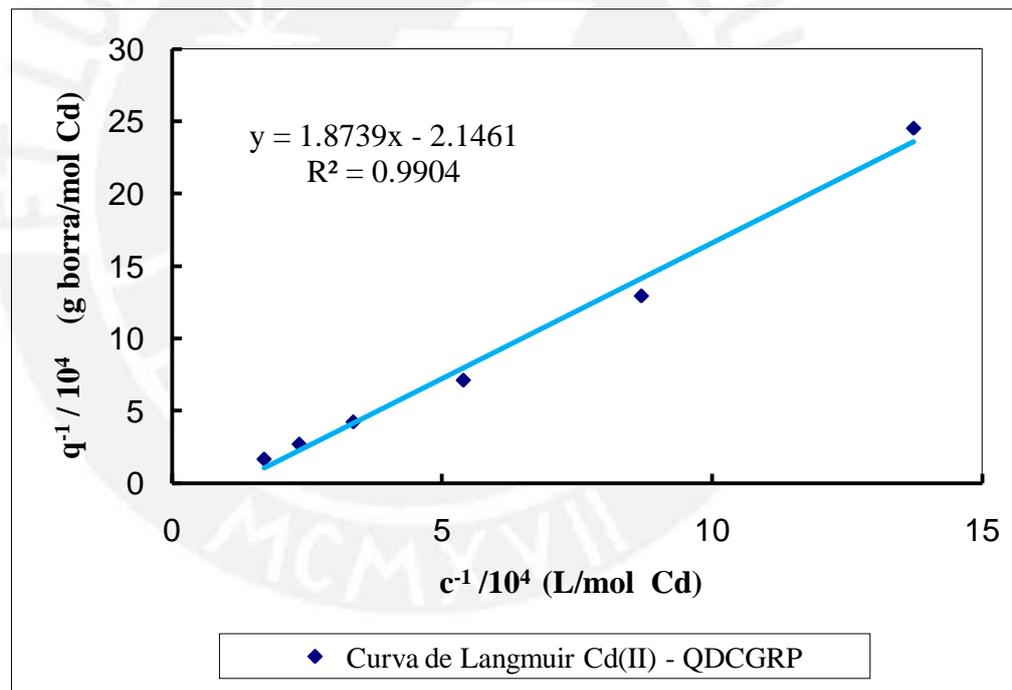
Temperatura del ambiente entre 19 y 21 °C



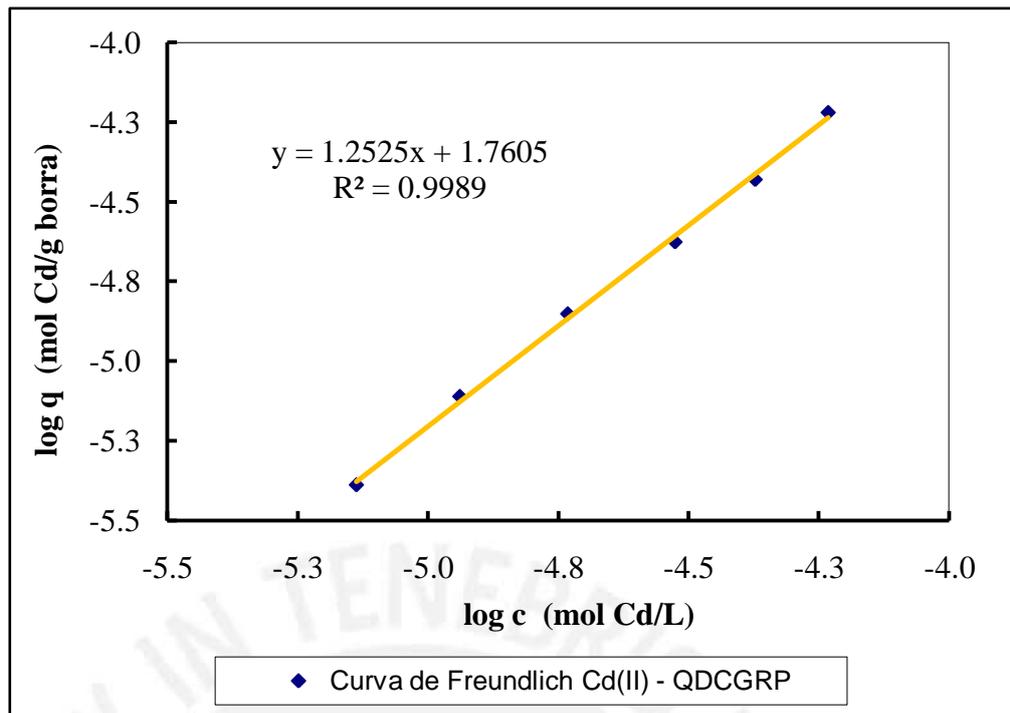
**Figura 9:** Adsorción de Cd(II) a pH 6,5 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

De estos resultados destaca la mayor adsorción de la borra de café de Villa Rica con una capacidad de 43,3 mg de Cd(II) por gramo de borra de café comparado con la capacidad de 33,9 mg de Cd(II) por gramo de borra de café de Quillabamba.

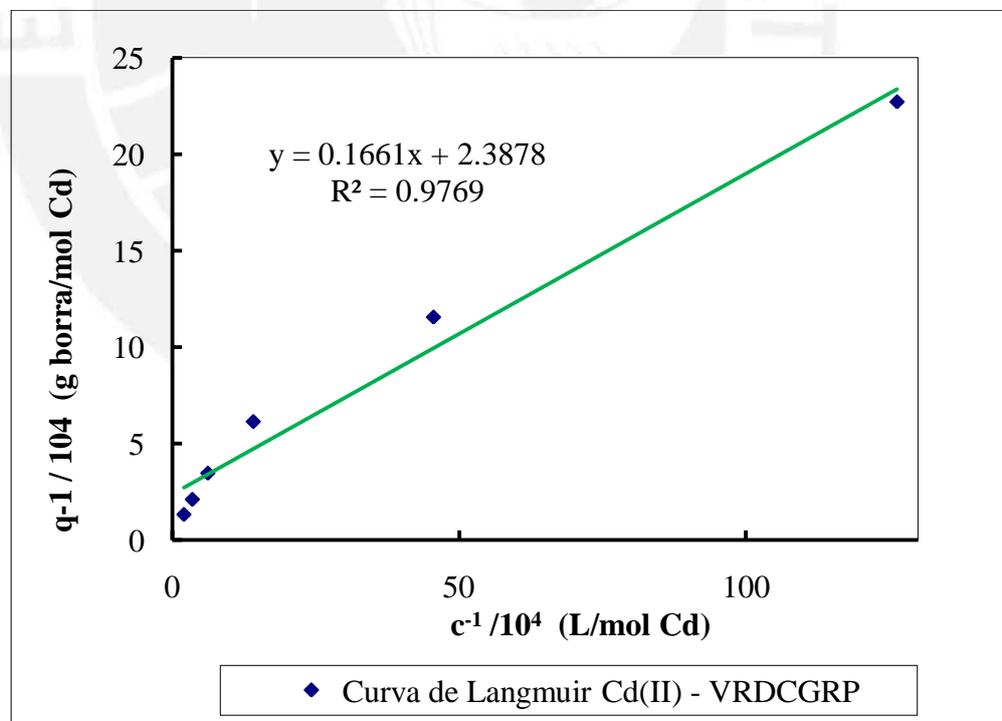
Si se aplican las ecuaciones 1 y 3 (págs. 13 y 14) a los datos de la tabla 16, se puede analizar el comportamiento del proceso de adsorción del ion metálico Cd(II) en solución acuosa a un pH de 6,5 para las borras de café QDCGRP y VRDCGRP respecto a las isothermas de Langmuir y Freundlich, cuyos resultados se pueden apreciar en las figuras 10 a 13. Para el caso de VRDCGRP, se descartó el dato obtenido para 6,00 g por estar muy próximo al 100% de adsorción.



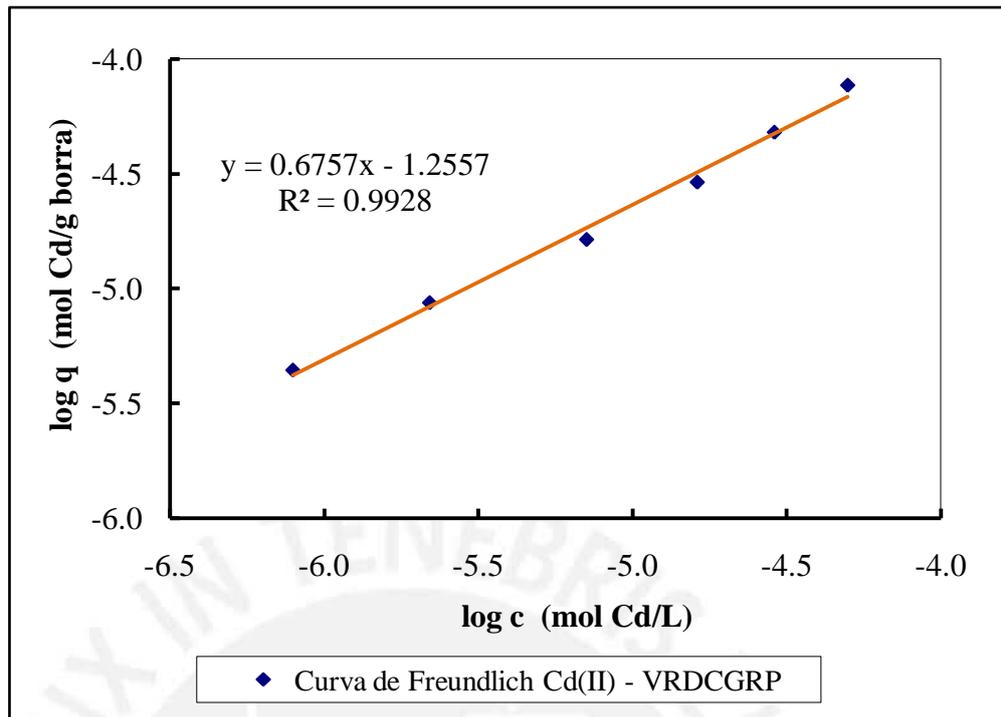
**Figura 10:** Isotherma de Langmuir para la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 de la borra de café QDCGRP



**Figura 11:** Isotherma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café QDCGRP



**Figura 12:** Isotherma de Langmuir en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP



**Figura 13:** Isoterma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP

De acuerdo a los coeficientes de correlación lineal ( $R^2$ ) obtenidos para las isotermas de Langmuir y Freundlich, se puede decir que el proceso de adsorción, tanto para la borra de café QDCGRP como para VRDCGRP, se ajusta a la isoterma de Freundlich y que estrictamente no se ajusta a Langmuir. Sin embargo, si se revisa la información consignada en la tabla 1, se puede observar que, de los seis valores de  $R^2$  calculados, solo uno es del orden de 0,99 y el más bajo de todos es de 0,7608. En todos estos casos, se consideran como ajustadas a Langmuir y se calculan los parámetros correspondientes. Bajo estos antecedentes, en la tabla 17 se presentan igualmente los parámetros calculados para ambas isotermas, así como el parámetro adimensional de equilibrio ( $R_L$ ) calculado de acuerdo a la ecuación 2. Para los parámetros b de Langmuir y k de Freundlich, se ha efectuado la conversión de unidades de mol/g a mg/g, y para el parámetro K de Langmuir, de L/mol a L/mg.

Se debe recordar que, cuando el parámetro adimensional de equilibrio ( $R_L$ ) se encuentra entre 0 y 1, el proceso de adsorción es favorable para la isoterma de Langmuir y para la isoterma de Freundlich, el parámetro  $n$  debe estar entre 1 y 10.

**Tabla 17.** Parámetros de adsorción de Cd(II) con borra de café

Borra de café	Langmuir				Freundlich		
	K (L mg)	b (mg g <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	k (mg g <sup>-1</sup> )	n	$R^2$
QDCGRP	0,10	5,24	0,495	0,9904	$6,48 \times 10^6$	0,80	0,9989
VRDCGRP	1,28	4,71	0,073	0,9769	6 238,36	1,48	0,9928

Al comparar los valores de la tabla 17 y la tabla 1 para la borra de café VRDCGRP, se puede concluir que se ajusta bien a la isoterma de Freundlich porque, además de cumplir con el valor de  $R^2$ , también cumple con el valor del parámetro  $n$ . Esto es debido a que se encuentra dentro del intervalo de 1 a 10 y porque presenta un valor del parámetro  $k$  de 6 238 mg/g, valor mucho mayor que el obtenido por Minamisawa *et al.* [3]. Esto indica claramente su mayor capacidad de adsorción.

En el caso de la borra de café QDCGRP, no se puede establecer comparaciones con los valores en la tabla 1, debido a que el parámetro  $n$  no cumple para un buen ajuste a la isoterma de Freundlich. Su ajuste respecto a la isoterma de Langmuir es mejor, toda vez que su coeficiente de correlación lineal es de 0,9904 y el valor de la capacidad máxima de adsorción establecida por el parámetro  $b$  de 5,24 mg/g es menor que el reportado por Minamisawa *et al.* [3], lo que indica su menor capacidad de adsorción.

Es importante señalar que la ecuación del modelo de la isoterma de Langmuir fue desarrollada para la adsorción de gases sobre superficies homogéneas de metales y vidrio con la finalidad de predecir una única capacidad máxima de

anclaje. En cambio, la isoterma de Freundlich fue una postulación inicialmente empírica, para luego ser interpretada como la adsorción sobre superficies que son heterogéneas o que poseen sitios de anclaje de variada afinidad, siendo aplicada en procesos de adsorción sólido/líquido [37].

En consecuencia, interpretando los resultados obtenidos para la adsorción de Cd(II), con los conceptos mencionados y al tener la borra de café VRDCGRP un mejor ajuste a la isoterma de Freundlich. Este material adsorbente debe probablemente presentar características de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad. A diferencia de la borra de café QDCGRP, que se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir, es posible que este material por ser de otra zona de cultivo, sea menos heterogéneo y responda a un mecanismo de adsorción por quimisorción donde la relación sitio de anclaje a catión metálico sea de 1:1, como se mencionó en la sección II.4. En todo caso, no se puede llegar a conclusiones excluyentes de los mecanismos de adsorción porque ambos modelos de isotermas presentan cierta aproximación en su comportamiento.

Finalmente, queda establecida una capacidad máxima de adsorción de 6 238 mg de Cd(II) por gramo de borra de café VRDCGRP de acuerdo al modelo de Freundlich y de 5,24 mg de Cd(II) por gramo de borra de café QDCGRP de acuerdo al modelo de Langmuir. Por tanto la borra de café de VR tostado oscuro y molido medio es mejor adsorbente que la borra de café de Q tostado oscuro y molido medio.

#### **IV.4. Adsorción de plomo**

##### **IV.4.1. Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción**

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 18 a 25 para los tipos de borra de café: QLGRP, QLFP, VRLGRP, VRLFP, QDCGRP, QDCFP, VRDCGRP y VRDCFP. En todos los casos se observó máxima adsorción para los valores de pH inicial de 4,0; 5,5 y 6,5. Los valores de pH promedio

final oscilaron desde 4,2 hasta 5,8 por causas similares a las discutidas en la adsorción del Cd, donde el pH promedio final osciló desde 4,7 hasta 5,7.

**Tabla 18.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	1,9	3,2	2,0	3,2	0
	2,0	3,2			
3,0	3,3	45,4	3,3	43,1	3,3
	3,3	40,7			
4,0	5,2	99,3	5,2	99,3	0
	5,1	99,3			
5,5	5,5	100,0	5,4	100,0	0
	5,4	100,0			
6,5	6,0	100,0	5,8	100,0	0
	5,6	100,0			

Temperatura del ambiente entre 21 y 24 °C

En las borras de café con grado de molienda fino, al igual que lo observado en los ensayos de adsorción con Cd, se observó que los pH finales suelen ser más ácidos, para los que tienen un pH inicial de 5,5 y 6,5 y, para los que inician en 4,0 suben ligeramente por encima de este valor. Esto es un indicio de la presencia de sustancias ácidas residuales en las borras de café con grado de molienda fino o, de una mayor facilidad para liberar estas sustancias debido al menor tamaño de partícula.

Se observó que, al aumentar el pH inicial para los procesos de adsorción, la tendencia en el incremento de la adsorción de Pb es súbita. No hay la gradualidad que se manifestaba en los procesos de adsorción con Cd. Como se puede observar en las tablas de resultados, se pasa de adsorción nula a valores entre 25 a 40%, para luego subir a 100% de adsorción para los pH iniciales de 2,0; 3,0 y 4,0.

**Tabla 19.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	1,9	4,5	1,9	5,8	1,8
	1,9	7,0			
3,0	3,2	36,7	3,2	36,7	0
	3,2	36,7			
4,0	5,0	100,0	4,8	100,0	0
	4,5	100,0			
5,5	4,8	100,0	4,9	100,0	0
	5,0	100,0			
6,5	4,8	100,0	4,8	100,0	0
	4,7	100,0			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 °C

**Tabla 20.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,0	2,0	2,1	2,9
	2,0	4,1			
3,0	3,3	27,9	3,3	25,5	3,4
	3,3	23,1			
4,0	5,3	92,2	5,2	92,2	0
	5,2	92,2			
5,5	5,7	92,2	5,6	92,2	0
	5,6	92,2			
6,5	5,9	97,0	5,4	97,0	0
	4,9	97,0			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 °C

Debido a que la adsorción de Pb(II) es 100% o muy próxima a este valor desde pH 4,0 hasta 6,5, con todos los tipos de borra de café ensayados, esto indica una tendencia de adsorción marcadamente diferente a la observada para el Cd(II), lo cual sugiere un mecanismo de adsorción distinto. Se espera que los procesos de adsorción de Pb(II) no se ajusten a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Si se compara los intervalos de temperatura del ambiente para los diferentes ensayos efectuados, se aprecia que estos fluctúan entre 19 y 26 °C, esta condición del proceso aunado a la adsorción muy cercana al 100% desde pH 4,0 hasta 6,5, son un indicativo de que la fluctuación de la temperatura dentro del intervalo mencionado, no afectará su capacidad de adsorción respecto al Pb(II).

**Tabla 21.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	4,1	2,0	2,9	1,7
	2,0	1,7			
3,0	3,2	23,1	3,2	24,3	1,7
	3,2	25,5			
4,0	4,2	87,4	4,2	87,4	0
	4,2	87,4			
5,5	4,4	94,6	4,4	93,4	1,7
	4,4	92,2			
6,5	4,6	94,6	4,6	94,6	0
	4,5	94,6			

Temperatura del ambiente entre 23 y 26 °C

**Tabla 22.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	4,7	2,0	2,4	3,3
	2,0	0,0			
3,0	3,2	39,1	3,2	38,2	1,3
	3,2	37,3			
4,0	5,1	100,0	5,2	100,0	0
	5,2	100,0			
5,5	5,6	100,0	5,8	100,0	0
	6,0	100,0			
6,5	5,7	100,0	5,4	100,0	0
	5,1	100,0			

Temperatura del ambiente entre 19 y 22 °C

**Tabla 23.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,1	0,0	2,0	0,0	0
	2,0	0,0			
3,0	3,2	33,7	3,2	32,5	1,7
	3,2	31,3			
4,0	4,9	99,3	4,8	98,2	1,6
	4,6	97,0			
5,5	4,8	100,0	4,6	100,0	0
	4,4	100,0			
6,5	4,9	100,0	4,8	100,0	0
	4,6	100,0			

Temperatura del ambiente entre 22 y 24 °C

Finalmente, con estas últimas tablas se confirma la tendencia de adsorción total para valores de pH desde 4,0 hasta 6,5 y, resulta interesante reflexionar sobre la posibilidad que nos ofrece la borra de café como medio de separación de los cationes divalentes de plomo y cadmio. Para soluciones acuosas que presenten ambas especies: Pb(II) y Cd(II) en concentraciones de alrededor de 10 ppm de cada catión metálico, se podría ajustar el pH de la mezcla a 4,0 para que, utilizando una porción de borra de café adsorba todo el Pb(II), luego separaríamos esta borra de café cargada con Pb(II), para ajustar el pH de la mezcla a 6,5 y aplicando otra porción de borra de café adsorberíamos todo el cadmio de la solución. De esta manera habríamos separado ambos cationes de la solución acuosa. Esta sería una potencial aplicación para la borra de café en la separación de estos cationes metálicos divalentes.

**Tabla 24.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	4,5	2,0	4,5	0
	2,1	4,5			
3,0	3,3	49,1	3,3	50,4	1,8
	3,3	51,6			
4,0	5,4	100,0	5,4	100,0	0
	5,2	100,0			
5,5	5,6	100,0	5,6	100,0	0
	5,6	100,0			
6,5	5,6	100,0	5,4	100,0	0
	5,3	100,0			

Temperatura del ambiente entre 22 y 25 °C

**Tabla 25.** Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	$\sigma$
2,0	2,0	0,0	2,0	0,0	0
	2,0	0,0			
3,0	3,2	27,9	3,2	25,5	3,4
	3,2	23,1			
4,0	5,7	87,5	5,6	88,6	1,6
	5,6	89,8			
5,5	5,7	94,6	5,7	94,6	0
	5,7	94,6			
6,5	5,9	97,0	5,2	97,0	0
	4,5	97,0			

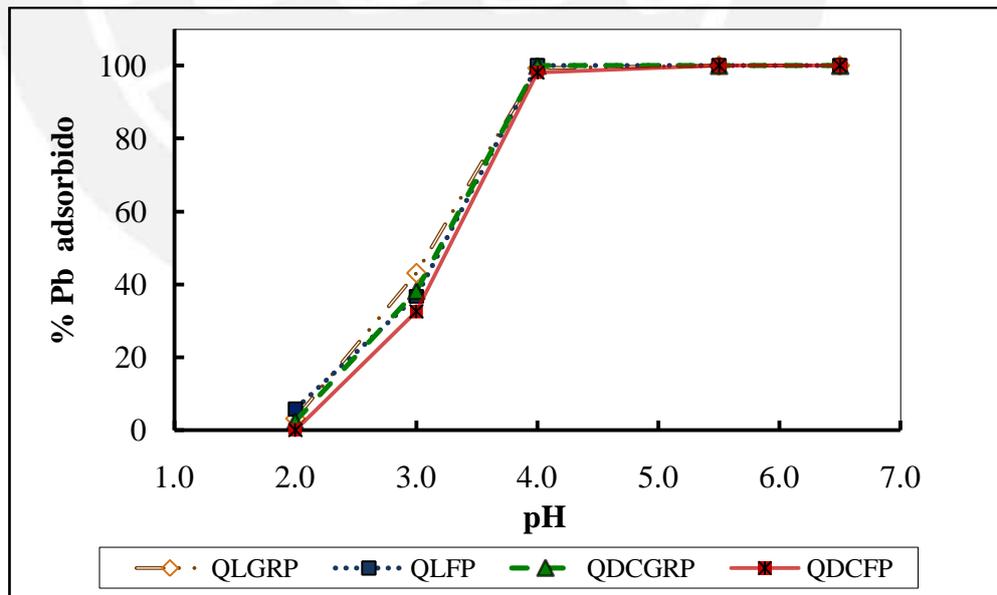
Temperatura del ambiente entre 23 y 25 °C

#### IV.4.1.1. Adsorción de Pb(II) en función del pH

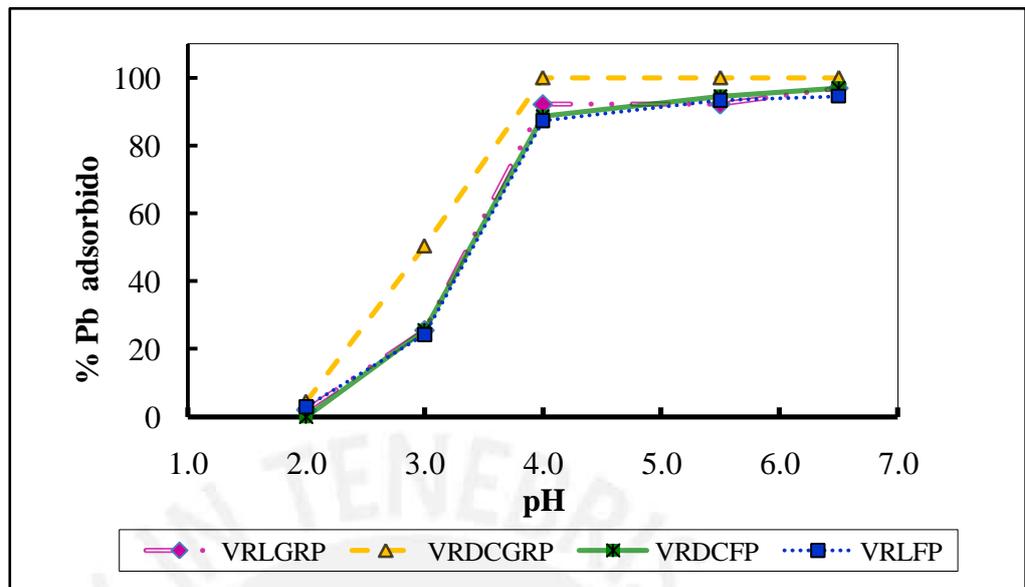
Los resultados para la adsorción del Pb(II), para la borra de café proveniente del café verde de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco y de Villa Rica/Pasco, se encuentran resumidos en las figuras 14 y 15. Allí se puede apreciar que el pH óptimo de adsorción es desde 4,0 hasta 6,5, al margen del grado de tostación y molienda que antecedieron a los procesos de obtención de las borras de café peruano. Estos resultados tienen coherencia con los obtenidos por Minamisawa *et al.* donde el pH fue de 4,0 [3]. Sin embargo, en las investigaciones de Djati *et al.* el pH fue de 10,0 [2], este valor no tiene explicación con la especiación de Pb(II) para soluciones de 10 ppm, toda vez que, de acuerdo a la figura 3, a ese valor de pH el 70% de Pb(II) se encuentra precipitado como hidróxido de plomo, un 10% se encuentra como  $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$  y un 20% como  $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$ .

Considerando la característica del proceso de adsorción de Pb(II), mencionada en la sección anterior, por su rápida transición para alcanzar la adsorción del 100% de Pb(II). Se tiene adsorción completa a 4,0; 5,5 y 6,5; es preferible elegir como pH óptimo el extremo del rango a partir del cual decrece la adsorción, para tratar de evitar las adsorciones del 100% de Pb(II), que generan valores indeterminados para construir las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Por otro lado, revisando la figura 3, de especiación de una solución acuosa de 10 ppm de Pb(II), se puede apreciar como a partir de un pH *c.a.* 5,5 comienza a producirse la aparición de la especie  $[Pb(OH)]^+$  y a pH 6,5 esta especie ya se encuentra en una abundancia del 5%, por lo que comienza a verse menguada la presencia de catión divalente Pb(II). Con lo cual se pierde la condición de que el Pb(II) se encuentre al 100% como un catión divalente hidratado, que es la misma condición que tiene el Cd(II) en sus ensayos de adsorción Por estas razones es más apropiado seleccionar como pH óptimo el valor de 4,0.



**Figura 14:** Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café del Cusco.

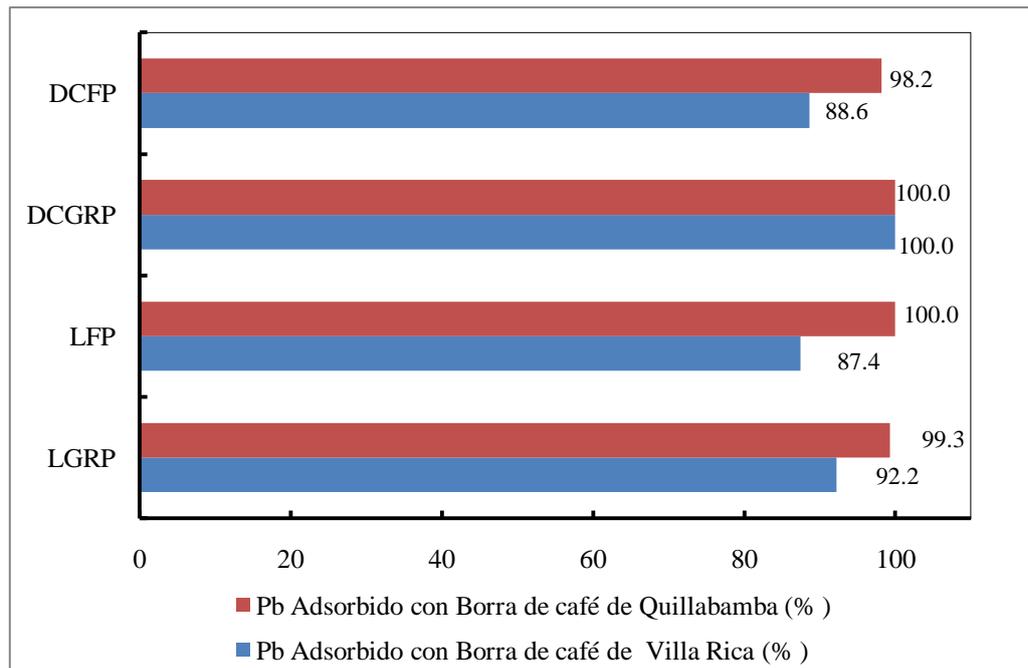


**Figura 15:** Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café de Pasco.

#### IV.4.1.2. Tipo de borra de café con mayor adsorción de Pb(II) a pH 4,0

Para esta determinación, se debe analizar el efecto de la distribución de tamaño de partícula y el grado de tostación, para ello se utiliza la figura 16, donde se grafica los resultados obtenidos para los ocho tipos de borras de café peruano.

Desde la perspectiva del grado de molienda, se puede observar en la figura 16 que para la borra de café proveniente del café verde obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco, no se presenta una diferencia notable de adsorción por el Pb entre el molido medio y el fino, ambas están entre 98 y 100%. Esto difiere a lo que se observó para el molido grueso y fino de Villa Rica/Pasco, donde las borras de café con grado de molienda medio tienen una ligera mayor adsorción que los de molido fino, siendo esta diferencia porcentual de entre 5 y 12%.



**Figura 16:** Variación de adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.

A diferencia de lo observado y discutido en los resultados del Cd, en este caso, el comportamiento no es análogo por lo que es posible que los mecanismos de adsorción sean diferentes. Recordemos que en la adsorción de Cd(II), tanto para los tipos de borras de café de Q como para los de VR, las borras con grado de molienda medio presentaban mayor adsorción que las finas. En este caso, para el Pb(II), esto solo se manifiesta para las borras de café de VR, mas no para las borras de café de Q, donde todas prácticamente adsorben el 100%.

Para la adsorción del Pb(II) con los diferentes tipos de borra de café de Q, ni el tipo de molienda, ni el grado de tostación muestran un efecto relevante en la capacidad de adsorción del ion metálico. Para poder efectuar una comparación paralela con la selección efectuada para la adsorción del cadmio, se seleccionan, por su mayor adsorción, la borra de café de Quillabamba QDCGRP y la borra de café VRDCGRP para Villa Rica.

#### IV.4.2. Tiempo de residencia óptimo a pH 4,0

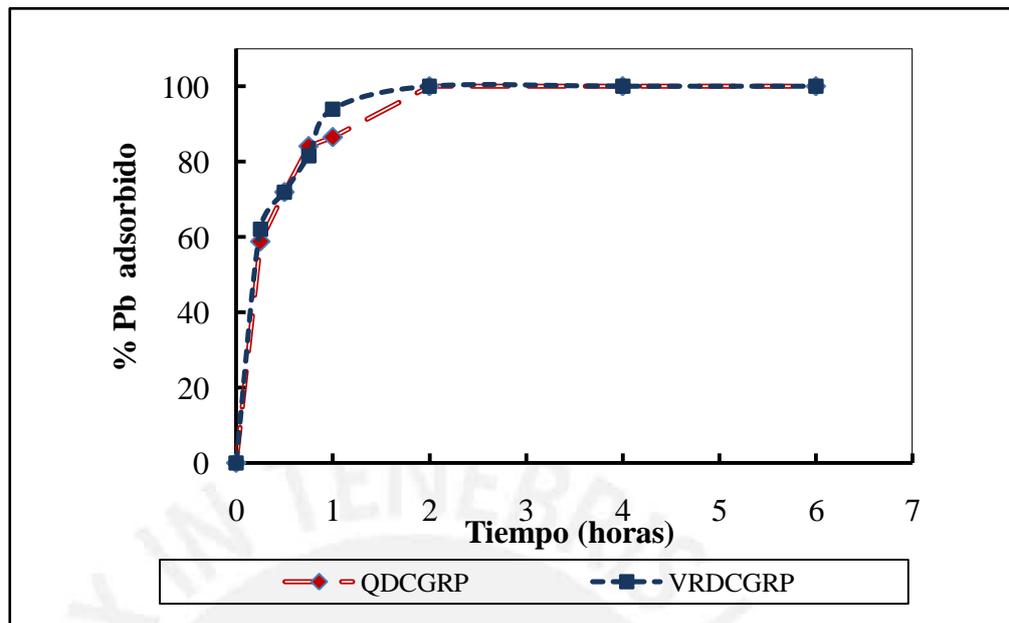
Los resultados obtenidos para el tipo de borra de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para el tipo de borra de café VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco indican un tiempo óptimo de 2 horas para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción (tabla 26 y figura 17). Se puede apreciar que el pH final del proceso, cuando se alcanza el equilibrio, se estabiliza entre 5,4 y 5,5 para QDCGRP y entre 5,1 y 5,4 para VRDCGRP. Es necesario notar que estos valores de pH ya se habían alcanzado durante los primeros 45 minutos de adsorción; las causas probables serían las mismas expuestas en la sección IV.3.2 para el cadmio.

El tiempo empleado en la determinación del pH óptimo de 18 horas queda validado por las 2 horas de tiempo óptimo obtenido en esta determinación.

**Tabla 26.** Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Pb(II) en solución acuosa para el tipo de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 4,0

Tiempo (horas)	QDCGRP		VRDCGRP	
	pH final	Pb adsorbido (%)	pH final	Pb adsorbido (%)
0,25	5,5	58,8	5,1	62,1
0,50	5,6	71,9	5,2	71,9
0,75	5,5	84,1	5,4	81,6
1,00	5,6	86,5	5,3	93,9
2,00	5,5	100,0	5,4	100,0
4,00	5,4	100,0	5,3	100,0
6,00	5,4	100,0	5,2	100,0

Temperatura del ambiente entre 24 y 26 °C



**Figura 17:** Tiempo óptimo de equilibrio en 2 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 4,0

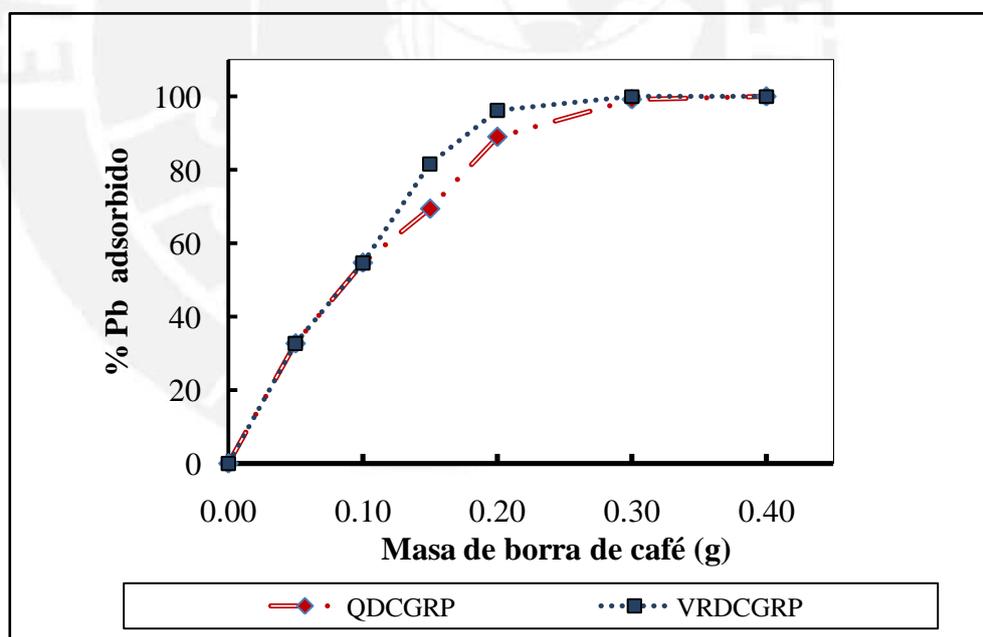
#### IV.4.3. Evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Pb(II) con borra de café

El pH óptimo de 4,0 y el tiempo óptimo de equilibrio determinado en 2 horas para las borras de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para la VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco se emplearon para esta evaluación. En la tabla 27 y figura 18 se resume los resultados obtenidos para las borras de café con tostado oscuro y grado de molienda medio de Quillabamba y Villa Rica. Resulta interesante señalar que el pH final en estas pruebas va aumentando hasta un valor de 5,9 para la borra de café QDCGRP y hasta un valor de 4,6 para la borra de café VRDCGRP, conforme se aumenta la cantidad de borra de café. Esto indicaría que también habría sustancias básicas en las borras de café de Quillabamba y Villa Rica, las cuales serían responsables de estos cambios.

**Tabla 27.** Adsorción de Pb(II) en solución acuosa a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

Masa de borra de café (g)	QDCGRP				VRDCGRP			
	pH final	Pb <sup>2+</sup> residual (mg/L)	Pb adsorbido (mg/g)	Pb adsorbido (%)	pH final	Pb <sup>2+</sup> residual (mg/L)	Pb adsorbido (mg/g)	Pb adsorbido (%)
0,05	4,2	6,730	68,3	32,7	4,2	6,730	67,6	32,7
0,10	4,2	4,528	54,9	54,7	4,2	4,528	56,6	54,7
0,15	4,3	3,060	47,9	69,4	4,3	1,837	55,2	81,6
0,20	4,6	1,103	45,0	89,0	4,5	0,368	47,5	96,3
0,30	4,6	0,085	33,0	99,2	4,6	0	33,2	100,0
0,40	5,9	0	25,0	100,0	4,6	0	25,0	100,0

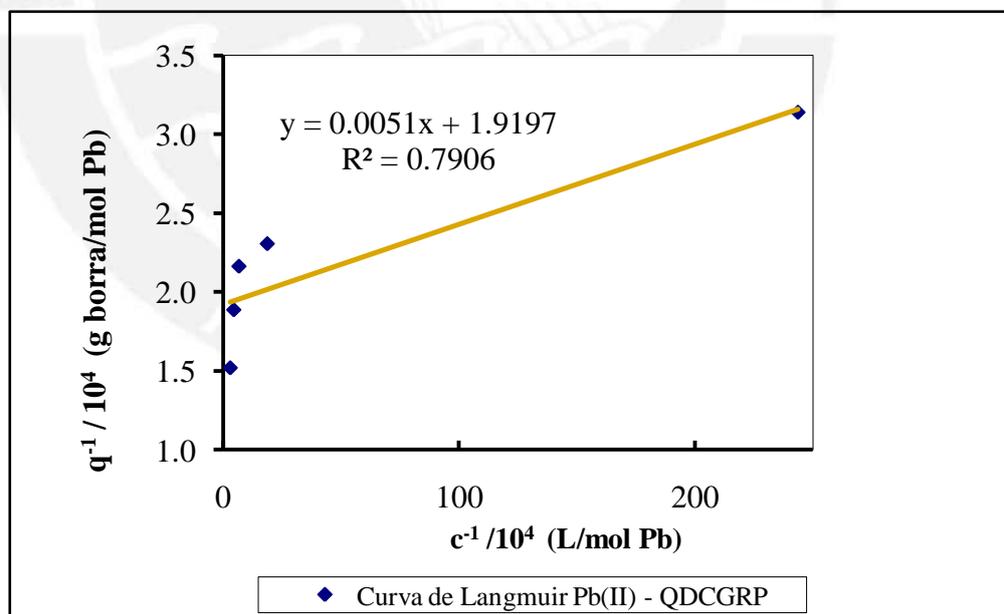
Temperatura del ambiente entre 24 y 26 °C



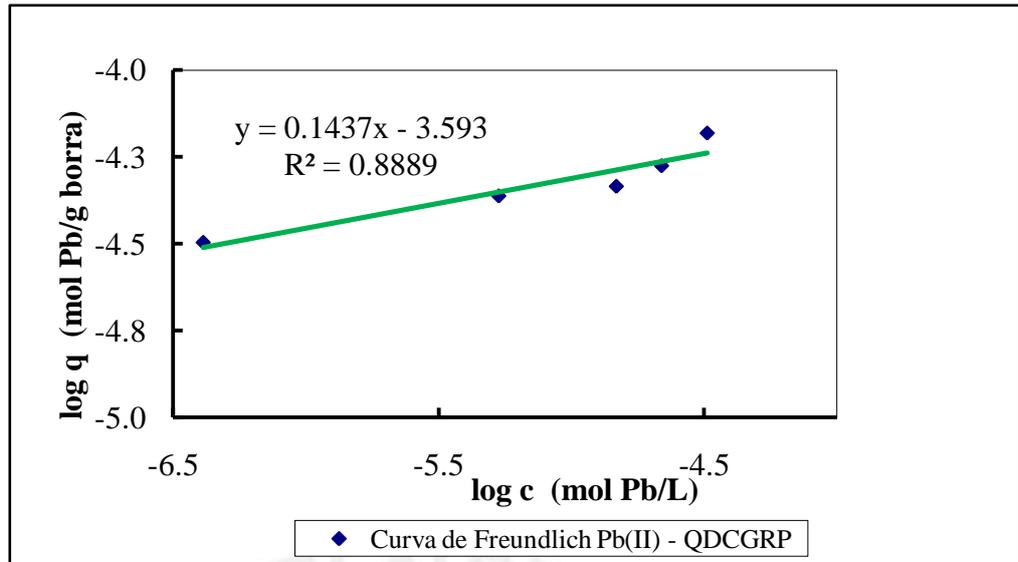
**Figura 18:** Adsorción de Pb(II) a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

Si se aplican las ecuaciones 1 y 3 (págs. 13 y 14) a los datos de la tabla 27, se puede analizar el comportamiento del proceso de adsorción del ion metálico Cd(II) en solución acuosa a un pH de 4,0 para las borras de café QDCGRP y VRDCGRP respecto a las isothermas de Langmuir y Freundlich, cuyos resultados se pueden apreciar en las figuras 19 a 22. Para los casos de QDCGRP y VRDCGRP se descartaron los datos obtenidos a 0,40 g, para el segundo también se descartó el dato obtenido a 0,30 g, por estar muy próximos al 100% de adsorción.

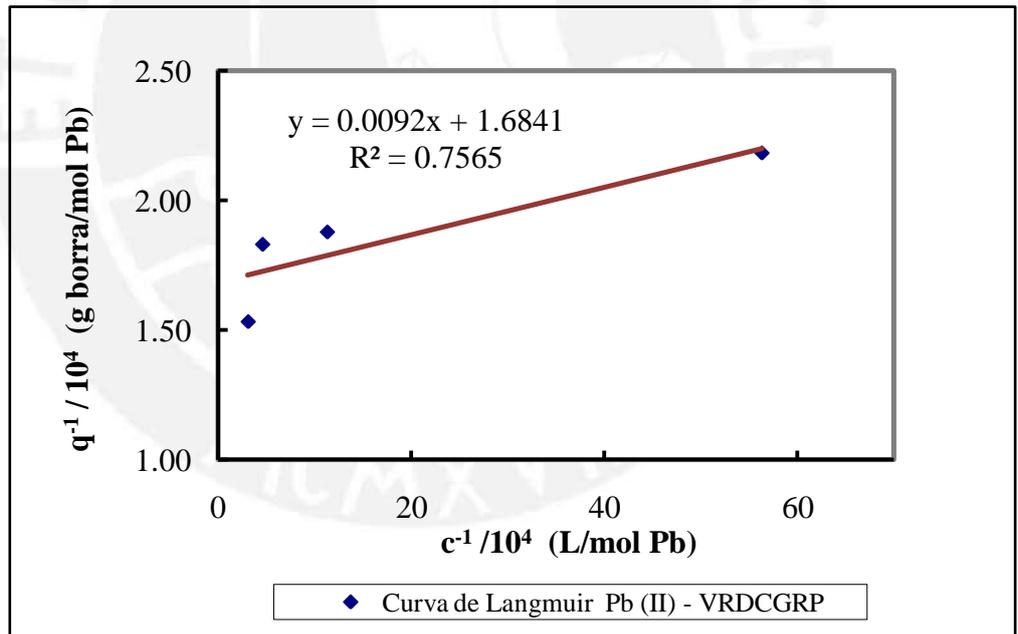
De acuerdo a la información proporcionada por los coeficientes de correlación lineal ( $R^2$ ), ninguno de los modelos estudiados se ajusta a los proceso de adsorción de QDCGRP y VRDCGRP. Sin embargo, basados en los mismos antecedentes expuestos en la sección IV.3.3.1. se registran los parámetros calculados para ambas isothermas, así como el parámetro adimensional de equilibrio ( $R_L$ ) para la isoterma de Langmuir, las cuales se resumen en la tabla 28.



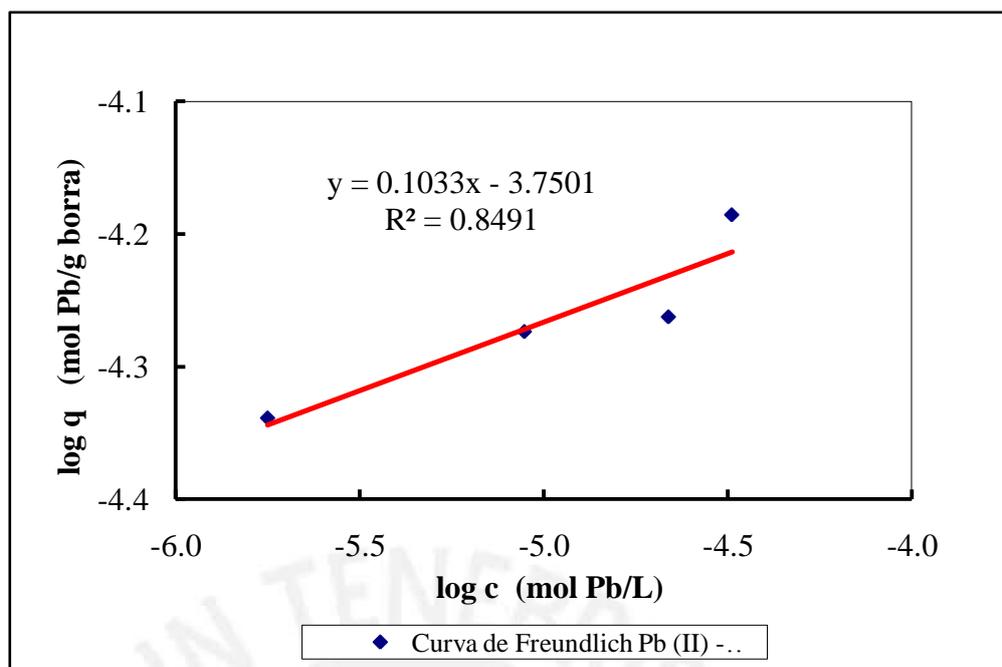
**Figura 19:** Isoterma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP



**Figura 20:** Isotherma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP



**Figura 21:** Isotherma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP



**Figura 22:** Isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP

**Tabla 28.** Parámetros de adsorción de Pb(II) con las borras de café

Borra de café	Langmuir				Freundlich		
	K (L mg)	b (mg g <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	k (mg g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>
QDCGRP	18,17	10,79	0,006	0,7906	52,89	6,96	0,8889
VRDCGRP	8,83	12,30	0,011	0,7565	36,84	9,68	0,8491

Al comparar los valores de la tabla 28 y la tabla 1, se puede proponer que el mecanismo de adsorción del Pb(II) mediante las borras de café QDCGRP y VRDCGRP tienden a aproximarse al modelo de Freundlich. Si bien los coeficientes de correlación lineal solo llegan a valores cercanos al 0,89, los valores del parámetro n cumplen con encontrarse dentro del rango de 1 a 10 y porque presenta un valor del parámetro k de 36,84 mg/g, valor mucho menor que el obtenido por Minamisawa *et al.* [3]. Esto indicaría una menor capacidad de adsorción, pero debemos recordar que solo estamos haciendo una aproximación en este caso.

En el caso de la borra de café QDCGRP, el valor del parámetro  $k$  es de 52,89 mg/g comparado con el valor de 1 543,64 mg/g registrado para la borra de café investigada por Minamisawa *et al.* [3], esto debería interpretarse como de menor capacidad de adsorción hacia el Pb(II), no obstante se debe precisar que en este caso se está efectuando solo una aproximación, debido a que el ajuste no es óptimo.

Es importante considerar que el radio iónico hidratado del Cd(II) es de 275 pm y el radio iónico hidratado del Pb(II) es de 261 pm [38]. Por tanto, si bien el Pb es ligeramente más pequeño, al mismo tiempo es bastante más denso y esta diferencia también podría influir en el mecanismo de adsorción del Pb(II) por parte de la borra de café.

En consecuencia, interpretando los resultados obtenidos para la adsorción de Pb(II) mediante las borras de café QDCGRP y VRDCGRP se considera que su ajuste se aproxima a la isoterma de Freundlich. Este material adsorbente debe probablemente presentar características de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad, que aunados a la mayor densidad del Pb(II) hidratado conducen a un mecanismo de adsorción diferente a los resultantes para la adsorción del cadmio.

Finalmente, de acuerdo a la información establecida en la tabla 27 queda establecida una capacidad máxima de adsorción de 68,3 mg de Pb(II) por gramo de borra de café QDCGRP y de 67,6 mg de Pb(II) por gramo de borra de café VRDCGRP de acuerdo a los ensayos efectuados con diferentes masas de borra de café. Por tanto la borra de café de VR tostado oscuro y molido medio y la borra de café de Q tostado oscuro y molido medio presentan una capacidad de adsorción equivalente.

## V. CONCLUSIONES

Se ha determinado que el pH óptimo para la adsorción de Cd(II) y Pb(II), por separado, en soluciones acuosas de concentración máxima 10 ppm es 6,5 y 4,0 respectivamente, entre 18 y 26 °C, cuando se emplea borra de café como adsorbente.

El pH óptimo para los ocho tipos de borra de café proveniente del café verde obtenido de la especie *Coffea arabica* de origen peruano es independiente del lugar de su cultivo, de la temperatura de tostación, del proceso de molido previo a la obtención de la bebida de consumo doméstico *café* y del tratamiento efectuado en la presente investigación a los desechos sólidos de café generados en la etapa anterior.

El tiempo de residencia óptimo es 10 horas a pH 6,5 para la adsorción de Cd(II) en soluciones acuosas (concentración máxima de 10 ppm), entre 19 y 21 °C, con la borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco.

El tiempo de residencia óptimo es 2 horas a pH 4,0, entre 24 y 26 °C, para la adsorción de Pb(II) en soluciones acuosas (concentración máxima de 10 ppm) con la borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco.

La adsorción del Cd(II) con borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* se ajusta al modelo isotérmico de Freundlich para el café de Villa Rica/Pasco y al modelo isotérmico de Langmuir para el café de Quillabamba/Cusco. Sin embargo, la adsorción del Pb(II) con borras de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenidos de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco solo se aproximan al modelo isotérmico de Freundlich. La borra de café presenta indicios de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad que refuerzan el acercamiento al modelo isotérmico de Freundlich.

Entre 20 y 21% en peso de las borras de café del tipo molido medio está constituido por partículas con tamaño inferior a 0,42 mm, a diferencia de las del tipo molido fino que tienen entre 36 y 46%. De acuerdo a la información bibliográfica, el café tostado y molido tiene la particularidad de que la porosidad cerrada aumenta en las partículas con un tamaño inferior a 0,4 mm durante su proceso de humectación. Consecuentemente, esta podría ser la razón que explique la mayor adsorción de las borras del tipo molido medio.

La borra de café obtenida de la especie *Coffea arabica* de Villa Rica/Pasco es un 27% más eficiente en la adsorción de Cd que la de Quillabamba/Cusco, en el tipo tostado oscuro y molido medio, con adsorción máxima de 43,3 y 33,9 mg de Cd por gramo de borra de café, respectivamente.

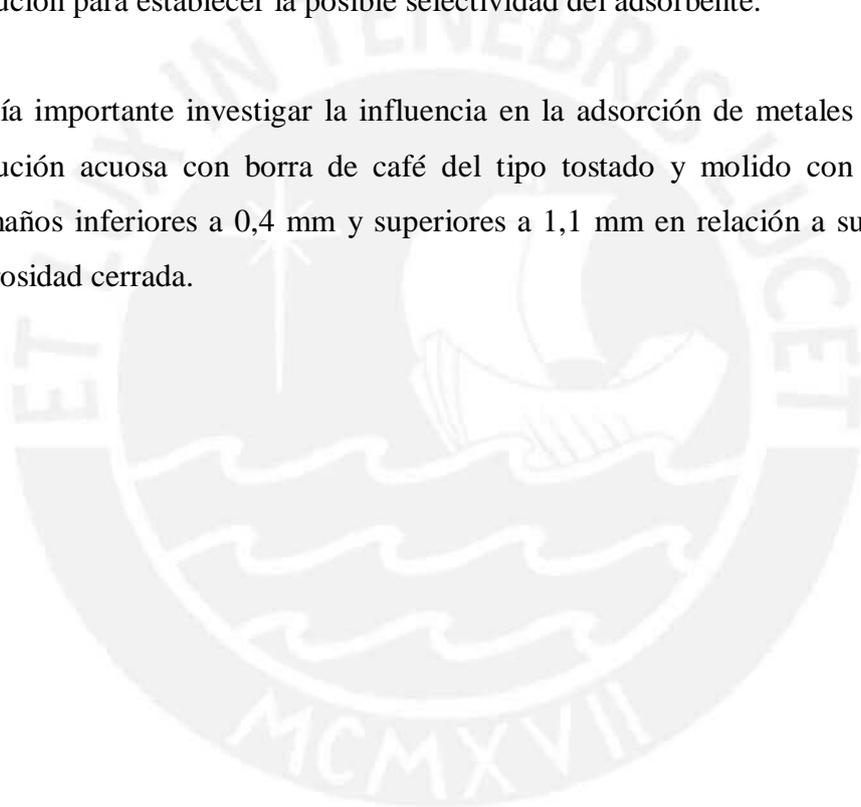
Las borras de café del tipo tostado oscuro y molido medio, obtenidos de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco y Villa Rica/Pasco presentan una adsorción máxima de 68,3 y 67,6 mg de Pb por gramo de este material, respectivamente. Ambas con una eficiencia comparable.

## VI. RECOMENDACIONES

Cada paso del procedimiento comercial aplicado por las empresas comercializadoras de la bebida tradicionalmente denominada *café* fue respetado en la obtención de la borra de café con la que se trabajó en esta tesis. Es recomendable mantener este criterio para que las investigaciones tengan una mejor aproximación a lo que sucede en la industria.

Es recomendable continuar los estudios sobre las aplicaciones de la borra de café como descontaminante de metales pesados en soluciones acuosas haciendo pruebas con otros iones metálicos y con varios iones presentes simultáneamente en la solución para establecer la posible selectividad del adsorbente.

Sería importante investigar la influencia en la adsorción de metales divalentes en solución acuosa con borra de café del tipo tostado y molido con partículas de tamaños inferiores a 0,4 mm y superiores a 1,1 mm en relación a su variación de porosidad cerrada.



## VII. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Oyarzun, M. J. (2003). Minería y contaminación del agua: ¿Cuándo es necesario preocuparse? Dpto. de Minas y CEAZA, Universidad de La Serena, Chile. Recuperado en Noviembre del 2007 de: [http://www.ucm.es/info/crismine/Aguas\\_contaminacion\\_Chile/Contaminacion\\_aguas\\_Chile.htm](http://www.ucm.es/info/crismine/Aguas_contaminacion_Chile/Contaminacion_aguas_Chile.htm).
- [2] Djati, U. H.; Hunter, K. A. (2006). Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents *Environmental Technology*. 27, 25-32.
- [3] Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N. (2004). Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials *J. Agric. Food Chem.* 52, 5606-5611.
- [4] Wen, X.; Enokizo, A.; Hattori, H.; Kobayashi, S.; Murata, M.; Homma, S. (2005). Effect of roasting on properties of the zinc-chelating substance in coffee brews. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2684-2689.
- [5] Juan Luis Vier. Finca Mountain Villa Rica. Información suministrada por esta empresa cafetalera en enero del 2008.
- [6] Lyman, D. J.; Benck, R.; Dell, S.; Merle, S.; Murray-Wijelath, J. (2003). FTIR-ATR Analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions *J. Agric. Food Chem.* 51, 3268-3272.
- [7] Minamisawa, M.; Yoshida, S.; Takai, N. (2004). Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode-array HPLC system. *Analytical Science*. 20, 325-328.
- [8] INRENA (2007). Mapas del Perú Ambiental. Biblioteca del Instituto Nacional de Recursos Naturales del Perú. Recuperado el 25/11/2007 de: [http://www.inrena.gob.pe/biblioteca/biblio\\_peru\\_ambiental.htm](http://www.inrena.gob.pe/biblioteca/biblio_peru_ambiental.htm).

Al 10/10/2009 esta información ha sido trasladada a la dirección  
[http://www.minag.gob.pe/images/minag/rrnn\\_mapa6suelos.jpg](http://www.minag.gob.pe/images/minag/rrnn_mapa6suelos.jpg)

- [9] Ministerio de Agricultura del Perú (2007). Portal Agrario - Café. Recuperado el 08/10/2007 de: <http://www.minag.gob.pe/cafe.shtml>.  
Al 10/10/2009 esta información ha sido trasladada a la dirección:  
<http://www.minag.gob.pe/cultivos-de-importancia-nacional/cafe.html>
- [10] Kuyucak, N.; Chávez, J.; Del Castillo, J. R.; Ruiz, J. (2001). Technical feasibility studies and uses of treated AMD at Kingsmill Tunnel, Peru “Emphasis on Supplement for Drinking Water Supply”. Golder Associates. Recuperado de Conference of Mining and the Environment – Sudbury 2003 el 07/10/2007 de:  
<http://www.techtransfer.osmre.gov/nttmainsite/Library/proceed/sudbury2003/sudbury03/85.pdf>
- [11] Bostick, B. C.; Landis, J. D.; Gehrke, G. E. (2005). Seasonal mineralogical transformations influence heavy metals release from mine-impacted Coeur d’Alene River (ID) wetlands. Recuperado de Goldschmidt Conference Abstracts 2005 el 07/10/2007 de:  
[http://www.the-conference.com/conferences/2005/gold2005/web\\_pdfs/S82.pdf](http://www.the-conference.com/conferences/2005/gold2005/web_pdfs/S82.pdf)
- [12] Ministerio de Agricultura del Perú (2009). Portal Agrario – Estadística Agraria Mensual 2006, 2007 y 2008. Recuperado el 28/09/2009 de:  
<http://www.portalagrario.gob.pe/boletines/estadistica-agraria-mensual/2.html>
- [13] Hurlbut, C. S. (1974). Manual de mineralogía de Dana. 2da. Ed. Barcelona: Editorial Reverté, pp. 621-635.

- [14] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008). Toxicological profile for cadmium. Recuperado en Enero del 2009 de: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html>.
- [15] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). Toxicological profile for lead. Recuperado en Enero del 2009 de: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>.
- [16] Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM (2008). Aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental del agua. Lima: Normas Legales del Diario El Peruano del 31 de julio del 2008.
- [17] Organización Mundial de la Salud (2006). Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Génova: Tercera edición. Recuperado el 27 de julio del 2009 de: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/es/index.html](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/index.html).
- [18] Blackburn, T. R. (1969). Equilibrium a chemistry of solutions. 1ra. Ed. Nueva York: Holt, Reinehart and Winston, Inc. pp. 71-80.
- [19] Baghel, S. C.; Choudhary, K. K.; Gaur, J. N. (1977). Lead(II) butanediate-pentanedioate mixed complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 50, 1486-1488.
- [20] Office on Air and Radiation. (1999). Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values Volume II: Review of geochemistry and available  $K_d$  values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium ( $^3\text{H}$ ), and uranium. Environmental Protection Agency. USA: EPA 402-R-99-004B
- [21] Puigdomenech I. (2004) HYDRA: Hydrochemical equilibrium-constant database. Royal Institute of Technology. Estocolmo: Inorganic Chemistry

Software versión 18Feb2004. Recuperado en noviembre del 2007 de:  
<http://www.kemi.kth.se/medusa/>

- [22] IUPAC (1997). IUPAC compendium of chemical terminology “Gold Book”. Oxford: 2da. Edición. Recuperado en febrero del 2009 de:  
<http://old.iupac.org/publications/compendium/A.html>.
- [23] Dabrowski, A.; Tertykh, V. A. (1996). Adsorption on new and modified inorganic sorbents. 1ra. Ed. Ámsterdam: Elsevier Science B.V. pp. 649-650.
- [24] Cassidy, H. G. (1965). Adsorption and chromatography. 4ta Edición. Nueva York: Interscience Publishers. pp. 24-28, 68-72.
- [25] Kavitha, D.; Namasivayam C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology.*, 98, 14-21.
- [26] Liu, Y.; Xu, H.; Tay J-H. (2005). Derivation of a general adsorption isotherm model. *Journal of Environmental Engineering.* 131, 1466-1468.
- [27] Lewinsky, A. A. (2006). Hazardous materials and wastewater: treatment, remove and analysis. 1ra Edición. New York: Nova Science Publishers, Inc. pp. 92-93, 114-117.
- [28] IUSS Working Group WRB. (2007). World reference base for soil resources 2006, first update 2007. World soil resources reports 103. Roma. 2da. Edición. Recuperado el 25 de noviembre del 2007 de:  
[http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/doc/wrb2007\\_corr.pdf](http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/doc/wrb2007_corr.pdf)
- [29] García Navarro, Arturo. (2004). Base mundial de referencia para los recursos edáficos. Área de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Recuperado el 12 de octubre del 2009 de: <http://www.unex.es/edafo/FAOInicio.htm>

- [30] Sheng, P. X.; Ting, Y-P.; Chen, J. P. (2007). Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum sp.* in single- and multiple-metal systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2438-2444.
- [31] Bereket, G.; Aroguz, A. Z.; Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 187, 338-343.
- [32] Naseem, R.; Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.* 35, 3982-3986.
- [33] Perrone, D.; Donangelo M. C.; Farah A. (2008). Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry.* 110, 1030-1035.
- [34] Mateus, M. L.; Rouvet, M.; Gumy, J. C.; Liardon, R. (2007). Interactions of water with roasted and ground coffee in the wetting process investigated by a combination of physical determinations. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2979-2984.
- [35] Yen, W. J.; Wan, B. S.; Chang, L. W.; Duh, P. D. (2005). Antioxidant properties of roasted coffee residues. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2658-2663.
- [36] Bekedam, E. K.; De Laat, M. P.; Schols, H. A.; Van Boekel, M. A.; Smit, G. (2007). Arabinogalactan proteins are incorporated in negatively charged coffee brew melanoidins. *J. Agric. Food Chem.* 55, 761-768.
- [37] Basha, S.; Jha, B. (2008). Estimation of isotherm parameters for biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto Brown Seaweed, *Lobophora variegata*. *J. Chem. Eng. Data.* 53, 449-455.

- [38] Benhima, H.; Chiban, M.; Sinan, F.; Seta, P.; Persin, M. (2008). Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 61, 1, 10-16.
- [39] Wen, X.; Takenaka, M.; Murata, M.; Homma, S. (2004). Antioxidative activity of a zinc-chelating substance in coffee. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68, 11, 2313-2318.
- [40] Minamisawa, H.; Iwanami, H.; Arai, N.; Okutani, T. (1999). Adsorption behavior of cobalt(II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 378, 279-285.
- [41] Redgwell, R.; Fischer, M. (2006). Coffee carbohydrates. *Braz. J. Plant Physiol.* 18, 165-174.
- [42] Farah, A.; Donangelo, C. M. (2006). Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.* 18, 23-36.
- [43] INDECOPI (2001) Norma Técnica Peruana NTP-ISO 11294:2001. Café tostado molido. Determinación del contenido de humedad. Método de determinación de pérdida de masa a 103 °C. Método de rutina. Aprobación publicada en la separata de Normas Legales del diario oficial El Peruano el 04/01/2002, pp. 215087-215088.
- [44] DGN (2000) Norma Mexicana NMX-F-013-SCFI-2000. Café puro tostado, en grano o molido, sin descafeinar o descafeinado – Especificaciones y métodos de prueba. Aprobación publicada en la separata de Normas Mexicanas del diario oficial de la Federación de los Estados Unidos Mexicanos el 18/08/2000, pp. 1-38.

- [45] Schenker, S. (2000). Investigations on the hot air roasting of coffee beans. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Técnicas del Swiss Federal Institute of Technology Zurich. pp. 66-69.
- [46] Oliveira, A.; Cruz, P.; Eberlin, M.; Cabral, F. (2005). Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. *Ciênc. Technol. Aliment.* 25, 677-682.

