

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
**UNIVERSIDAD
CATÓLICA**
DEL PERÚ

**Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una
industria curtiembre local**

Tesis para optar el Título de Licenciado en Química que presenta la Bachiller:

Lesly Kelly Lagos Araujo

ASESORA: Dra. Nadia Gamboa

Lima, Marzo del 2016

RESUMEN

El proceso de curtido de pieles genera efluentes con altas concentraciones de cromo, debido a que en esta etapa solo se aprovecha 70% del total de cromo utilizado, y queda una solución remanente que tiene un impacto negativo en la salud de los obreros de la empresa y los habitantes de zonas aledañas. Esta concentración está muy por encima del límite máximo permisible (LMP) y lo recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), por lo que es necesario tratar el efluente. Es necesario establecer métodos amigables y responsables que puedan, simultáneamente, remediar este problema y apoyar la producción manufacturera.

En la presente investigación se propuso estudiar el uso de la borra de café como bioadsorbente para tratar los efluentes provenientes de una curtiembre local. Cabe resaltar que la borra de café es un desecho disponible fácilmente al cual no se le rescata ningún beneficio. Por esta razón, es una fuente ideal de soluciones que contribuyan al mejoramiento de la calidad de agua, más aún que no se ha encontrado en la literatura ningún reporte de su aplicación para adsorción de cromo en este tipo de efluentes. Se realizó pretratamiento básico a la borra de café y estudios de adsorción a distintas concentraciones de pH y tiempo de contacto. Se encontró que a pH 5 y tres horas de adsorción se obtiene un coeficiente de adsorción, de $9,19 \pm 0,43$ mg/g, mayor que la capacidad de adsorción observada por algunos bioadsorbentes como aserrín de distintas maderas y de cáscara de maní (Wan 2008). En cuanto al pretratamiento de la borra de café, se determinó que el tamaño de grano no afecta considerablemente la capacidad de adsorción y que basta el tratamiento con solución básica y bajo agitación para obtener un máximo coeficiente de adsorción de $8,51 \pm 0,11$ mg/g.

Se realizó pruebas empleando muestras del efluente de una empresa curtiembre local cuya concentración de Cr total promedio por FAAS fue 2462 ppm. Bajo las condiciones establecidas previamente se obtuvo una concentración final de Cr total de 158 ppm, es decir, una remoción de 94,1%. Si bien la borra de café funciona como adsorbente para remover el metal en solución, no se obtiene una remoción total de este, por lo que es siempre necesario combinarlo con precipitación de cromo de manera previa para adecuar las condiciones para una mejor adsorción. En cambio, funciona bien para concentraciones bajas, por lo tanto, se puede utilizar la borra de café como un

tratamiento final para obtener agua que cumpla con los límites máximos permisibles de cromo en agua.



AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios. A mi mamá por su apoyo y por enseñarme siempre a confiar en Dios. A mis hermanas, en especial a Nicole por toda su alegría y a Lily por su ejemplo. A mi abuelita por su amor incondicional y a mi tío Eugenio por ser como un padre siempre.

A la doctora Nadia Gamboa por todas sus enseñanzas, palabras de ánimo, tiempo dedicado, y en especial por haberme dado la oportunidad de ser su tesista y aprender de ella.

Gracias al Ing. Cesar Ísmodes, quien me permitió realizar el muestreo en su curtiembre, parte importante de este trabajo. A los trabajadores de Café 338 que gentilmente me regalaron la borra de café, materia prima para este estudio.

A todos los profesores y personal de la Sección Química, que me enseñaron y han sido de gran apoyo durante mi vida estudiantil y durante la elaboración de esta tesis. En especial a Milka por su apoyo en la parte de análisis instrumental y a Pancho, Nicolás y Humberto por su apoyo en el laboratorio.

A todos los amigos que conocí durante la carrera que han sido siempre un apoyo y alegría. En especial a mis amigos más cercanos Rodrigo y Fabiola por su incondicional amistad y consejos.

Gracias a la Dirección de Gestión de la Investigación de la Universidad por su apoyo mediante el PADET 2014.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ABREVIATURAS	viii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. El problema de la contaminación por metales	1
1.1.1 Química del cromo en medio acuoso	4
1.1.2. Contaminación por cromo.....	9
1.2. La industria curtiembre.....	10
1.2.1. Proceso de curtido	13
1.2.2. Proceso de curtido por cromo.....	14
1.2.3. Efluentes de curtiembre.....	14
1.3. Tecnologías para la remoción de metales pesados en medios acuosos.	16
1.4. Bioadsorción	17
1.4.1. Tipos de adsorción	18
1.4.2. Isotermas de adsorción.....	20
1.4.3. Isoterma de Langmuir	20
1.4.4. Isoterma de Freundlich.....	21
1.4.5. Bioadsorbentes	22
1.4.6. Propiedades químicas de los bioadsorbentes	22
1.4.7. Parámetros que afectan la bioadsorción	24
1.5. Borra de café como adsorbente.....	25
1.5.1. Usos del café	25
1.5.2. Composición química del café.....	26
1.6. Objetivos.....	26
1.6.1. Objetivo general	26

1.6.2. Objetivos específicos.....	26
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
2.1. Reactivos.....	27
2.2. Instrumentos y equipos	27
2.3. Obtención de borra de café	28
2.4. Toma de muestras de efluente de curtido	28
2.5. Determinación de la cantidad de cromo	29
2.6 Ensayos de adsorción.....	30
2.7. Determinación de capacidad de adsorción.....	31
2.8. Caracterización fisicoquímica de la borra de café.....	31
2.8.1. Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	31
2.8.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido	31
2.8.3. Determinación de cantidad de humedad	32
2.9. Pretratamiento de la borra de café	32
2.10. Estudio de adsorción de cromo por la borra de café.....	32
2.10.1. Efecto pH.....	33
2.10.2. Efecto del tiempo de contacto	33
2.10.3. Efecto de la concentración del adsorbato	34
2.10.4. Efecto de tamaño de grano de BC	34
2.10.6. Tratamiento de efluente.....	35
2.11. Gestión de residuos	35
3. RESULTADOS	36
3.1. Pretratamiento de BC.....	36
3.2. Caracterización de BC	36
3.2.1. Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	36
3.2.2. Microscopía de barrido electrónico.....	39
3.2.3. Humedad.	40

3.3. Determinación del rendimiento del pretratamiento de la borra de café.....	40
3.4. Estudio de adsorción	41
3.4.1. Efecto pH.....	41
3.4.2. Efecto tiempo de contacto	44
3.4.3. Efecto concentración de adsorbato.....	45
3.4.4. Efecto tamaño de partícula.....	46
3.5. Caracterización de una muestra real	47
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	49
4.1. Caracterización	49
4.2. Pretratamiento	49
4.3. Estudio de adsorción.....	50
4.3.1. Efecto pH.....	50
4.3.2. Efecto tiempo de contacto	50
4.3.3. Efecto concentración de adsorbato.....	51
4.3.4. Efecto tamaño de grano.....	53
4.3.5. Tratamiento de efluente real.....	53
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	55
5.1. CONCLUSIONES	55
5.2. RECOMENDACIONES.....	56
6. BIBLIOGRAFÍA.....	57

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama de especiación de complejos de Cr(III) presentes en solución acuosa	7
Figura 2 Diagrama de Frost para las especies de cromo	9
Figura 3 Esquema de funcionamiento de la industria curtiembre	11
Figura 4 Esquema de proceso de curtido del cuero	12
Figura 5 Tipos de sorción.	18
Figura 7 Esquema de adsorción en monocapa (izquierda) y multicapa (derecha)	21
Figura 7 Mecanismos de captura de metales pesados por bioadsorbentes	22
Figura 8 Estructura de la anhidroglucosa. La anhidroglucosa es el monómero de la celulosa, celobiosa es el dímero.	23
Figura 9 Estructura molecular del monómero de la lignina	24
Figura 10 Muestreo directo del efluente vertido por el tambor de cromado de piel de ovino	28
Figura 11 Espectro FT-IR comparativo entre la borra de café sin tratar (BC-sin tratar) y la borra de café tratada (Lote 2).....	37
Figura 12 Espectro ATR FT-IR de la borra de café sin tratar	38
Figura 13 Espectro ATR FT-IR de borra de café pretratada	38
Figura 14 Microscopía de barrido electrónico de la borra de café sin pre-tratamiento..	39
Figura 15 Microscopía de barrido electrónico de la borra de café pretratada con NaOH.	40
Figura 16 Curva de calibración-ejemplo con el resumen del ajuste lineal realizado.	42
Figura 17 Estudio del comportamiento de la adsorción de cromo por borra de café a distintos pH en el % de remoción (izquierda) y para la capacidad de adsorción (derecha)	44
Figura 18 Efecto de la concentración del adsorbato en la capacidad de adsorción a distintos valores de pH.	45
Figura 19 Comparación de coeficiente de adsorción de la borra de café a diferentes tamaños de grano. Condiciones de adsorción: pH5– 10ppm de cromo estándar.	47
Figura 20 Curva cinética de adsorción a pH 5 y [Cr] 10 ppm (concentración posterior al ajuste de pH). Porcentaje de remoción de cromo en la solución con respecto a la cantidad máxima adsorbida.	51
Figura 21 Efecto de la concentración en la capacidad de adsorción.	52

Figura 22 Ajuste isoterma Langmuir..... 53



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Metales pesados presentes en los efluentes generados en las industrias mencionadas.	3
Tabla 2. Información sobre límites permisibles internacionales y riesgo para la salud de algunos metales pesados.	4
Tabla 3 Resumen de los estados de oxidación, tipo y comportamiento	5
Tabla 4 Especies de Cromo (VI) más probables dependiendo del pH.	8
Tabla 5 Características del efluente por etapas (mg/L)	15
Tabla 6 Contenido de Cr(III) promedio, pH y temperatura de los efluentes generados en los distintos procesos durante el curtido por cromo.	16
Tabla 7 Métodos de tratamiento de agua para la eliminación de iones metálicos.	17
Tabla 8 Tipos de adsorción según las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente.	19
Tabla 9 Fuerzas de interacción para enlaces de adsorción	19
Tabla 10 Reactivos utilizados.	27
Tabla 11 Valores de absorbancia para realización de curva de calibración-ejemplo.	30
Tabla 12 Coeficientes de adsorción de borra de café a diferentes tipos de pretratamientos. Condiciones: pH 5, [Cr] = 10 ppm.	36
Tabla 13 Rendimiento de proceso de pretratamiento de las muestras de BC a diferentes granulometrías.	41
Tabla 14 Información adicional del ajuste lineal de la curva de calibración realizado en OriginPro8.	42
Tabla 15 Concentraciones posteriores al ajuste de pH (concentración de Cr antes del ajuste es 20ppm).	43
Tabla 16 Resultados obtenidos de los ensayos de adsorción a distintos valores de pH en una muestra con cromo preparada a partir de una solución estándar. Para cada muestra se promediaron los resultados de tres ensayos.	43
Tabla 17 Resultados contenido de cromo final, % de remoción y coeficiente de adsorción con respecto al tiempo de contacto	44
Tabla 18 Resultados de prueba de adsorción de cromo por la borra de café a pH5 y distintos valores de concentración de adsorbato.	45
Tabla 19 Capacidad de adsorción dependiendo del tamaño de grano del adsorbente BC. Condiciones de ensayo: pH 5 y [Cr] 10ppm.	46

Tabla 20 Concentración de cromo del efluente generado en el proceso de curtido de cuero de una industria local	47
Tabla 21 Gasto de moles de NaOH para ajuste de pH de 300 mL de efluente del proceso de curtido.	48
Tabla 22 Masa de hidróxido de cromo recuperada luego del ajuste de pH de una muestra de efluente real de 300mL	48
Tabla 23 Concentración de cromo luego del ajuste de pH y tratamiento con borra de café.....	48
Tabla 24 Gasto de hidróxido de sodio para el ajuste de pH por tonelada de efluente generado en la etapa de curtido, masa de recuperación de Cr y costo.	54
Tabla 25 Remoción de cromo a pH 6 por ajuste y tratamiento con borra de café	54



ABREVIATURAS

BC	Borra de café
C_e	Concentración en el equilibrio
C_o	Concentración inicial
C_t	Concentración a un tiempo t
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DQO	Demanda química de oxígeno
EFC	Efluente de curtido
EPA	U.S. Environmental Protection Agency
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica a la llama
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
LMP	Límite máximo permisible
OSHA	U.S. Occupational Safety and Health Administration
OMS	Organización Mundial de Salud
P.A.	Grado para análisis
pH	Potencial de hidrógeno
q_t	Capacidad de adsorción a un tiempo t
q_e	Capacidad de adsorción en el equilibrio
TN	Tonelada
UNIDO	United Nations Industrial Development Organization

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El problema de la contaminación por metales

A lo largo de los años, debido a la creciente industrialización y desarrollo científico-tecnológico, se han generado diferentes fuentes de contaminación las cuales han desmejorado la salud del planeta y la de los que en él habitan. En casi todos los ecosistemas se pueden observar múltiples formas de contaminación como, por ejemplo, residuos químicos tóxicos producto de los procesos industriales que no cumplen con el tratamiento, ríos con excesivas cantidades de nutrientes provenientes de las malas prácticas agrícolas, desperdicios sólidos provenientes de las grandes ciudades que no cuentan con plantas de tratamiento o su tratamiento es deficiente, cielos grises con smog, entre otros. Una realidad preocupante es el hecho de que la contaminación no se localiza en el lugar donde se ha producido sino que puede viajar cientos o miles de kilómetros afectando distintos hábitats a su paso.

Dos ejemplos claros de víctimas del impacto negativo que se está generando son los ecosistemas y las personas (especialmente mujeres y niños que se encuentran rodeados por zonas afectadas). El inadecuado manejo de residuos tóxicos producidos diariamente por las industrias (mineras, agroquímicos, curtiembres, etc.), han ocasionado serios problemas de salud así como paupérrimas condiciones de trabajo de los empleados de estas industrias (Human Rights Watch 2012: p.101).

Muchas de las actividades industriales en la actualidad son responsables del alto grado de contaminación de las fuentes acuíferas principalmente por contaminantes inorgánicos como los iones metálicos. Estos son altamente tóxicos; esto se pudo observar por ejemplo, en la tragedia de Itai-Itai, en donde debido a la contaminación con cadmio en el río Jinzugawa en Japón, las condiciones clínicas que presentaron los habitantes de las zonas aledañas fueron enfermedades renales manifestadas como disfuncionalidades tubulares y glomerular, además de lesiones a los huesos relacionadas a la osteomalacia y osteoporosis. Desde el inicio ambas lesiones se manifestaron como fuertes dolores localizados que luego se extendían a todo el cuerpo, y en el caso de osteomalacia, ocasionó la fractura del hueso a la menor presión externa, como por ejemplo el simple hecho de toser. Estas y otras consecuencias se observaron luego del envenenamiento del

agua del río Jinzu y este impacto se mantuvo hasta muchos años después del incidente (Inaba *et al.*, 2005)

También es bien conocida la tragedia de Minamata en Japón causada por contaminación con metilmercurio. El consumo de pescados y mariscos (en los alrededores de una planta química) provocaron envenenamiento por Hg. Se pudo observar algunos síntomas como disturbios sensoriales, ataxia, disartria, constricción del campo visual y temblores, además se lograron identificar oficialmente 2252 afectados y 1043 fallecidos (SOSHISHA; Harada, 1995).

Los metales son importantes contaminantes en aguas, sobre todo disueltos; los más dañinos para el ser humano y otros seres vivos son cromo, hierro, plomo, cobre, cinc, etc. (Sud *et al.*, 2008). Estos presentan interés no solo por su toxicidad (alto riesgo para la salud del individuo) sino por su tendencia a la bioacumulación y su persistencia en el medio ya que no pueden ser degradados o destruidos de manera natural (Sud *et al.*, 2008). Estos metales son introducidos al medio ambiente por numerosas industrias (Tabla 1) en mayor concentración a los límites establecidos por la normativa mundial (Tabla 2) y afectan negativamente a la salud humana y ecosistémica cuando el nivel máximo permisible es excedido.

Tabla 1 Metales pesados presentes en los efluentes generados en las industrias mencionadas. (Mohan y Pittman 2006)

Fuente industrial	Al	Zn	As	Sn	Sb	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Ni	Bi
Fabricación de automóviles		X		X		X	X		X			X	X	
Refinería de petróleo		X	X				X	X	X			X	X	
Pulpa y papel		X					X	X		X		X	X	
Textiles							X							
Acero		X	X		X	X	X		X			X	X	
Industria de productos químicos orgánicos	X	X	X	X		X	X		X	X		X		
Industria de productos químicos inorgánicos	X	X	X			X	X		X	X		X		
Fertilizantes	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X
Plásticos y sintéticos									X					
Curtido y acabado del cuero							X							
Plantas de energía de acero		X					X							
Minería						X		X		X	X	X		
Efluentes ácidos de mina		X						X	X		X			
Recubrimiento metálicos		X				X	X	X						
Vidrios			X											
Energía nuclear														X

Tabla 2. Información sobre límites permisibles internacionales y riesgo para la salud de algunos metales pesados (Sud *et al.*, 2008).

Contaminante metálico	Límites permisibles (µg/L)		Riesgos a la salud
	OMS	EPA	
Arsénico	10	50	Carcinogénico; produce tumores al hígado, piel y efectos gastrointestinales.
Mercurio	1	2	Corrosivo a la piel, ojos y membranas musculares; dermatitis; anorexia; daño al riñón; dolor muscular severo.
Cadmio	3	3	Carcinogénico; causa fibrosis pulmonar, disnea y pérdida de peso.
Plomo	10	5	Posible carcinogénico; pérdida del apetito; anemia; dolor muscular y de articulación; disminución coeficiente intelectual; causa esterilidad; problemas del riñón y presión arterial alta.
Cromo	50	100	Posible carcinogénico; produce tumores pulmonares; dermatitis alérgica.
Cobre	50	1300	Exposición por periodos prolongados produce irritación de la nariz, boca, dolor de cabeza y estómago, diarrea y mareos.

En la lista de Top Ten Toxic Threats 2013 (Acosta-Rodríguez *et al.*, 2013), la industria curtiembre y el cromo son apuntados como una importante fuente de contaminación y el principal contaminante respectivamente.

1.1.1 Química del cromo en medio acuoso

El cromo es un elemento metálico que pertenece al primer periodo de los elementos de transición de la tabla periódica. En medio acuoso puede encontrarse en varios estados de oxidación desde 0 hasta 6+. Sin embargo, las formas más comunes son Cr^{3+} y Cr^{6+} , por lo que estas especies son las de principal interés (ver Tabla 3).

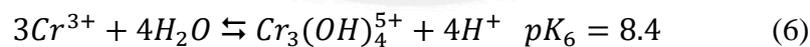
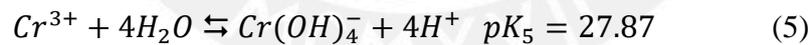
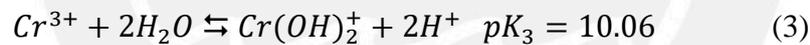
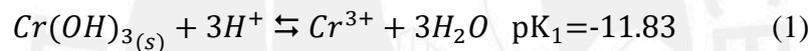
Tabla 3 Resumen de los estados de oxidación, tipo y comportamiento (Mwinyikione 2010).

Valencia	Comportamiento en el ambiente	Observaciones
Cr(0)	Inestable	Puede ser encontrado principalmente en aleaciones, como acero inoxidable y objetos cromados. Es utilizado por sus propiedades como resistencia a la corrosión, uso, temperatura y fuerza, dureza, permanencia, higiene y color.(Kumral, E. 2007)
Cr(I)	Inestable	
Cr(II)	Fácilmente oxidable a Cr ⁺³ pero estable solo en ausencia de oxidantes	Activo bajo condiciones anaeróbicas
Cr(III)	Muy estable	Se requiere una cantidad considerable de energía para oxidarlo o reducirlo.
Cr(IV)	No existe en solución excepto en la formación de intermediarios durante reacciones redox.	Existe en forma de sólido ferromagnético ampliamente investigado. Se caracteriza por conductancia metálica (Rollinson, 1973).
Cr(V)	Intermediario inestable	Se observa durante la oxidación o la reducción
Cr(VI)	En condiciones ácidas demuestra alto potencial de oxidación, inestable en presencia de donadores de electrones.	Agente oxidante fuerte

El cromo trivalente es un elemento esencial en el metabolismo de los mamíferos pues, junto a la insulina, es capaz de reducir los niveles de glucosa en la sangre y controlar, en ciertos casos, la diabetes. También es responsable de reducir los niveles de colesterol en la sangre y disminuir la concentración de lipoproteínas de baja densidad (LDLs) en la sangre (Anderson 1989; Mohan y Pittman 2006).

El Cr^{3+} es un ácido fuerte que exhibe una fuerte tendencia a formar complejos octaédricos hexacoordinados con ligantes como agua, amonio, úrea, etilendiamina y otros ligandos orgánicos que contengan átomos donadores de electrones como oxígeno, nitrógeno o azufre (Mwinyikione, 2010). Esta característica produce que sea mucho menos soluble en agua, menos móvil, cien veces menos tóxico y mil veces menos mutagénico comparado con el cromo hexavalente. (Acosta-Rodríguez *et al.*, 2013)

El cromo (III) en medio acuoso forma los siguientes complejos:



A partir de estos valores de equilibrio de las especies de cromo, se puede observar de manera más gráfica la abundancia de estas en la Figura 1. Este gráfico permite conocer qué especie está presente dependiendo del pH (Fahim *et al.*, 2006). Por ejemplo, a pH 2 el diagrama de especiación indica que la principal especie es Cr^{3+} ; a pH 4 las especies principales son Cr^{3+} y $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ en 40 y 60% aproximadamente; a pH 6 se encuentran presentes las especies $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ en 40, 35 y 25% respectivamente (Fahim *et al.*, 2006). Como se puede observar, el pH juega un papel importante en el control de la especiación del metal en solución acuosa, grado de ionización y por ende

controla la biosorción de los metales, ya que de la misma manera el pH afecta a las cargas y grupos funcionales presentes en la superficie de los bioadsorbentes. Todo lo anterior está directamente ligado a la disponibilidad de los sitios activos y del adsorbato para que ocurra la adsorción (Nguyen *et al.*, 2013).

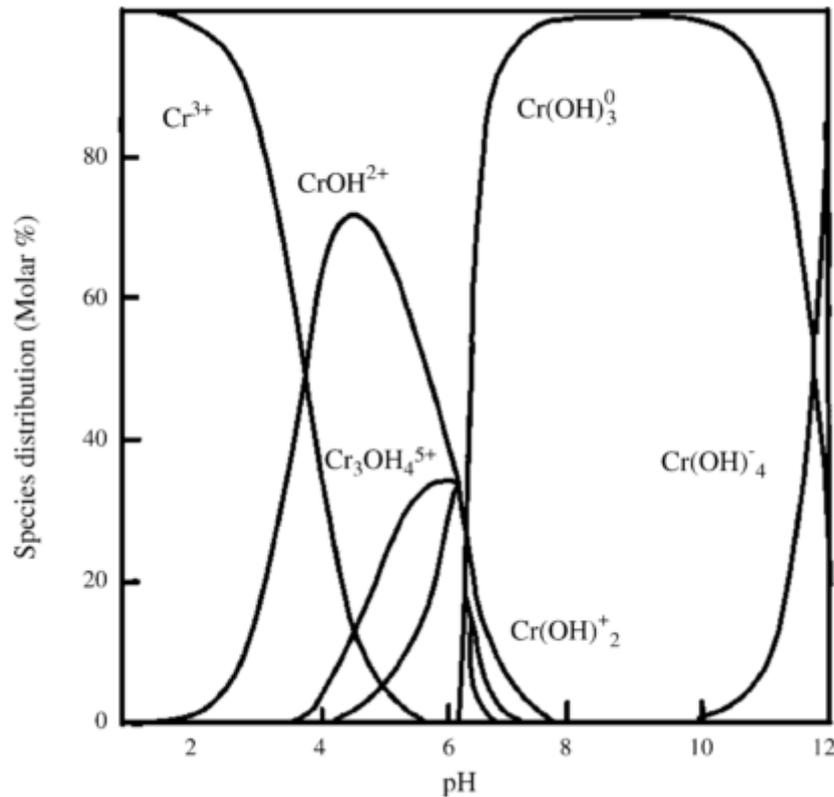


Figura 1 Diagrama de especiación de complejos de Cr(III) presentes en solución acuosa
(Fahim *et al.*, 2006).

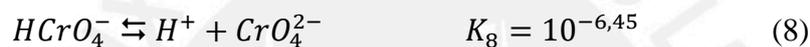
El cromo hexavalente es un agente oxidante fuerte que muestra efectos negativos a la salud, lo cual la hace una especie peligrosa. Las especies principales de cromo hexavalente en medio acuoso son principalmente cinco: $H_2CrO_4/HCrO_4^-$; CrO_4^{2-} ; $HCr_2O_7^-/Cr_2O_7^{2-}$; su presencia depende del pH (ver Tabla 4).

El equilibrio de los aniones presentes en solución se representan en las ecuaciones 7, 8 y 9. Por otro lado, conforme el pH aumenta, el grado de protonación de los materiales lignocelulósicos decrece, y los grupos funciones se cargan negativamente ($pH > pK_a$). Por esta razón muchos estudios han reportado que no hay adsorción a Cr(VI) a pH

mayores a 6 debido a la competencia de los iones HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y OH^- por los sitios activos (Miretzky y Cirelli, 2010).

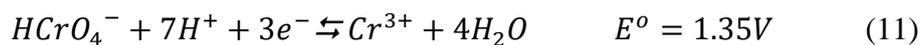
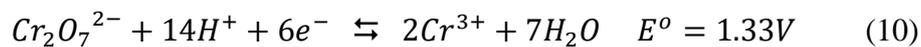
Tabla 4 Especies de Cromo (VI) más probables dependiendo del pH (Miretzky and Cirelli, 2010).

pH	Especie
< 2	$[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^{2-}$ y $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$
$2 < \text{pH} < 6$	$[\text{HCrO}_4]^-$ y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



El proceso de adsorción de Cr(VI) en medio acuoso utilizando un biomaterial ocurre por la interacción entre los sitios cargados positivamente en el adsorbente y los aniones de Cr(VI). El Cr(VI) se mantendrá unido a la superficie del biomaterial si es que hay una pequeña cantidad de grupos de electrones donadores biomaterial o protones en la fase acuosa. La velocidad remoción del cromo se incrementa con el aumento de la concentración y con la cantidad del biomaterial (cinética de primer orden) (Miretzky y Cirelli, 2010). De la misma manera la remoción de cromo se incrementa con el aumento de la temperatura debido a la naturaleza endotérmica de la reacción redox (Ec. 10 y 11).

A pH entre 2 y 4 se observa las siguientes reacciones redox:



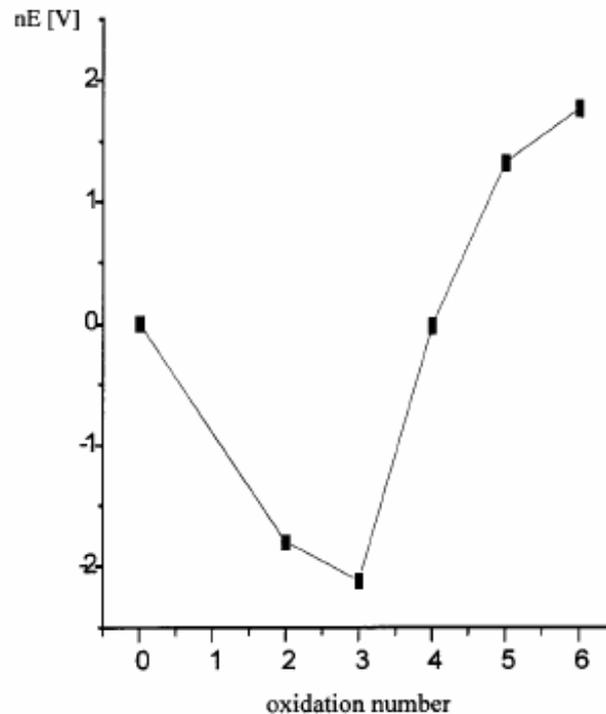


Figura 2 Diagrama de Frost para las especies de cromo (Shriver *et al.*, 1994)

Como se puede observar en la Figura 2, el Cr(VI) es un oxidante muy fuerte e inestable en presencia de donadores de electrones, por ejemplo, la especie $HCrO_4^-$ se reduce con el consumo de H^+ (reacción 10), luego de la reacción, la acidez disminuye.

1.1.2. Contaminación por cromo

El Cr^{3+} es utilizado en la industria textil, curtiembres y otros procesos industriales (como recubrimientos de cromo). Por otro lado, se puede encontrar al Cr^{6+} en los efluentes de la industria metalúrgica, acabados con metales, industria de materiales refractarios y en la producción y aplicación de pigmentos (Gomez y Callao 2006; Nriagu 1988). La toxicidad y las propiedades químicas del cromo en agua están influenciadas por los estados de oxidación que presenta (Bertagolli *et al.* 2013).

En medio acuoso existen principalmente dos estados de oxidación estables; la presencia y la proporción de ambas formas depende de reacciones redox, precipitación/disolución y de la adsorción/desorción. Todas las especies de cromo son tóxicas, pero no con la misma intensidad. Se sabe que el Cr^{3+} es 300 veces menos tóxico que el Cr^{6+} , sin

embargo el ion trivalente es capaz de causar más daño a la membrana eritrocitaria¹. Según la EPA, el Cr^{6+} está en la lista de las 129 contaminantes más críticos. Este es considerado carcinogénico y mutagénico, además, puede causar daño al riñón, pulmones y laceraciones en la piel (OSHA, 2006). Si esta especie se encuentra en altas concentraciones en el ambiente puede causar irritación y daños en la nariz, garganta y pulmones (tracto respiratorio). Los síntomas pueden involucrar estornudos, secreción nasal, tos, sensación de picazón y ardor. Además, el contacto con la piel puede causar dermatitis, alergias, necrosis y corrosión dérmica (Gad 1989; Lee *et al.*, 1989).

1.2. La industria curtiembre

Este proceso tiene un muy antiguo origen al sur de Asia entre 7000 - 3300 a.C. Esta actividad fue relegada a ser realizada en las afueras de las ciudades desde un inicio por ser nociva y de mal olor debido al tipo de agentes que se utilizaban (orina y estiércol). Si bien actualmente no se usan más estos productos, el curtido por cromo (el más usado hoy en día) es aún más contaminante.

La producción de cuero a nivel mundial representa una importante cantidad de ingresos, por ejemplo, el valor de exportación de pieles y cuero a nivel mundial está alrededor de 17 millones de dólares americanos (FAO, 2013). Si bien la producción declinó en años anteriores, la tendencia es que se incremente. Por lo tanto, sigue siendo preocupante el impacto ambiental que se genera. La producción mundial anual excede los 10 millones de toneladas de pieles y cueros (equivalente a 1,8 mil millones de m^2 de cuero) (Mwinyihija, 2010), y China tiene la mayor participación con una producción de 6599,33 millones de pies cuadrados (ICT, 2008), seguida por Italia. Los procesos de manufactura del cuero en muchos de los países en desarrollo permanecen tradicionales, y no han sido modificados para una optimización del uso de insumos químicos y de agua así como el manejo de los residuos (ver Figura 3).

¹Membrana que recubre al eritrocito

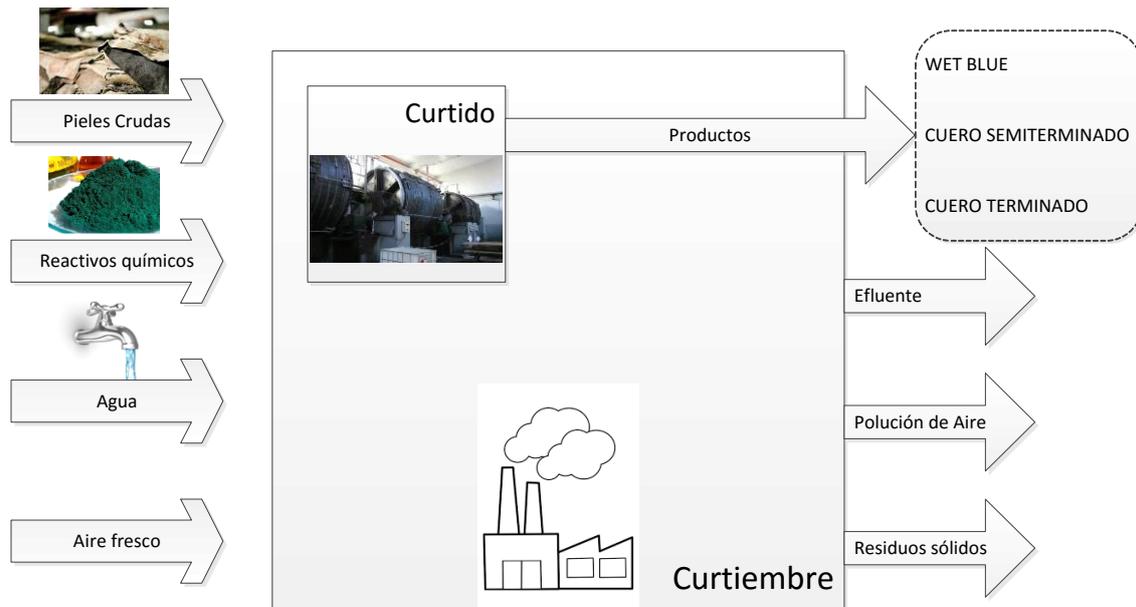


Figura 3 Esquema de funcionamiento de la industria curtiembre (UNIDO, 2011)

Debido a que se requiere gran cantidad de agua para el proceso de curtido, la mayoría de fábricas se encuentran en las cercanías de fuentes de agua como las riberas. Por esta razón, esta industria tiene un impacto importante en la calidad de agua de sus alrededores y en la cantidad disponible para los habitantes de la zona.

El proceso de curtido de pieles involucra dos procesos: ribera y curtido. Cada proceso incluye una serie de subprocesos para lograr obtener el producto final que es el cuero (Figura 4).

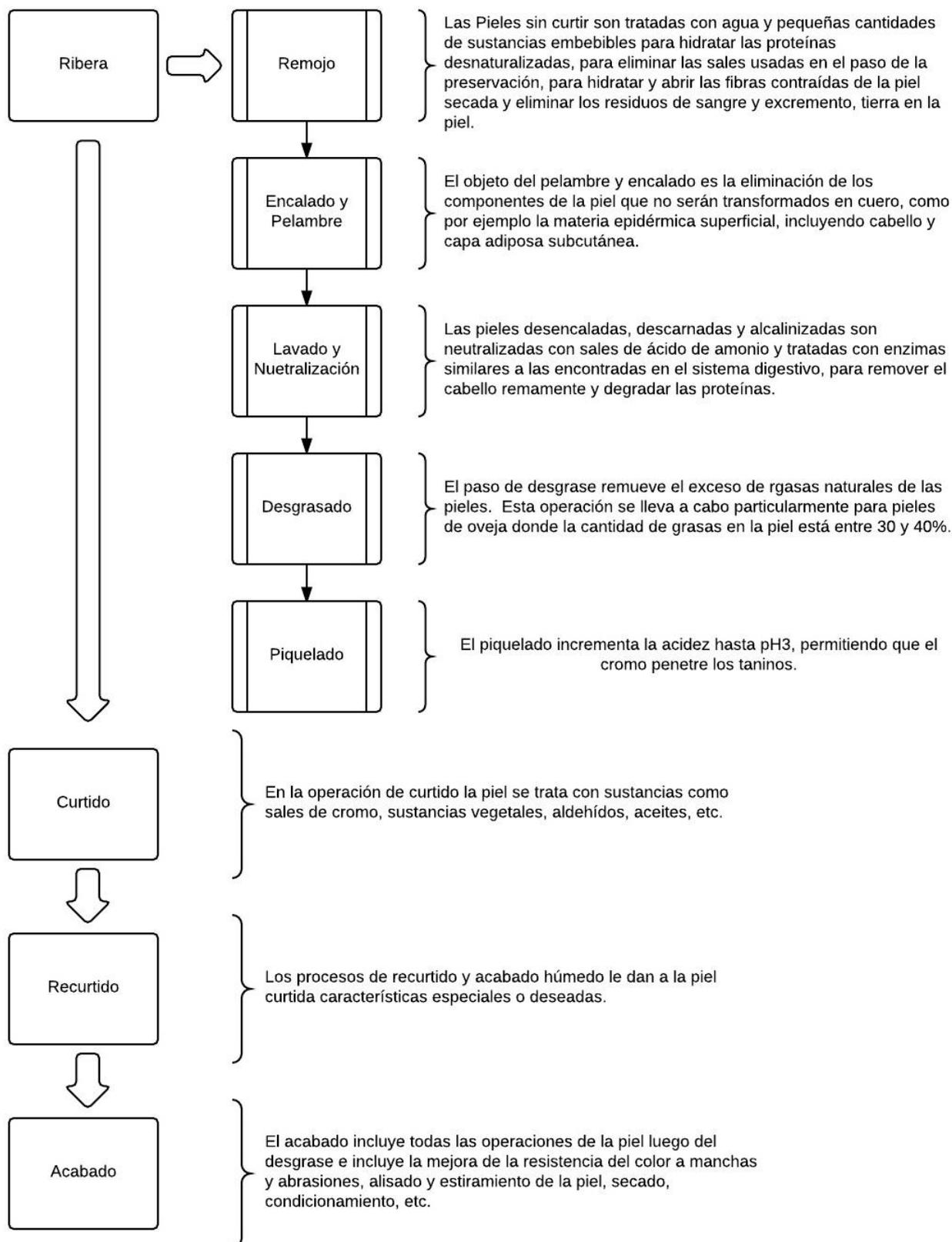


Figura 4 Esquema de proceso de curtido del cuero (Lofrano, 2013)

1.2.1. Proceso de curtido

El proceso de curtido consiste en transformar la piel cruda en cuero. A través de un tratamiento en donde reaccionan la piel y el cromo trivalente se consigue prevenir una futura descomposición, hacer la piel resistente a la humedad, mantenerla flexible y durable (EPA, 1998). Mediante este método se busca la estabilización de la estructura del colágeno usando compuestos químicos que incrementen su resistencia al agua y restrinjan su capacidad para hidratarse. Este cambio químico permite también un cambio de apariencia de la piel buscada así como en su capacidad para ser manipulada. Algunas de las modificaciones que ocurren por este proceso se mencionan a continuación:

- Estabilización de la degradación enzimática e incremento de la resistencia.
- Elevación de la temperatura de encogimiento y de la resistencia a agua caliente.
- Reduce o elimina su habilidad de hincharse.
- Mejora sus propiedades de resistencia.
- Reduce su deformabilidad.
- Disminuye su densidad aislando las fibras.
- Incrementa la porosidad de la textura de la fibra.
- Reduce su contracción en volumen, área y espesor.

Estos efectos se alcanzan entrecruzando las cadenas de colágeno con agentes entrecruzadores. En el mercado existen una amplia gama de posibilidades siendo el cromo el más comúnmente usado. El centro reactivo del cromo en las cadenas paralelas del colágeno son los grupos carboxílicos, con lo cual el cromo logra entrecruzar la estructura.

Los métodos utilizados para el tratamiento del cuero son principalmente: curtido vegetal y curtido mineral (reactivo principal: cromo trivalente). El proceso de curtido mineral consiste en diferentes etapas dependiendo de la disponibilidad de maquinarias, cueros/pieles, mano de obra y agua.

1.2.2. Proceso de curtido por cromo

El curtido por cromo es el más usado a nivel mundial debido al fácil procesamiento, amplio alcance, fácil acceso de entrecruzadores de cromo, y debido a que mediante este proceso se permite conseguir excelentes propiedades en el cuero. El cromo es un elemento de transición que forma complejos de coordinación usando los orbitales 3d para acomodar electrones y, de esta manera, forma complejos de coordinación polinuclear extendida que contienen puentes hidroxilo, oxo y de sulfato en los cuales los grupos carboxílicos ionizados del colágeno de las pieles crudas entra como ligando coordinante completando así el entrecruzamiento para formar el cuero (Harlan, J.W., 1977).

El cromo tiene una gran tendencia a la formación de complejos de coordinación con moléculas que contienen grupos carboxilo.

1.2.3. Efluentes de curtiembre

La industria curtiembre ha generado un gran impacto ambiental tanto en el agua como en el suelo y la atmósfera. Estos efluentes industriales contienen una mezcla compleja de contaminantes orgánicos e inorgánicos (ver Tabla 5) y alta demanda química de oxígeno (DQO) (Mwinyihija, 2010). Ácidos, álcalis, sales de cromo, taninos, solventes, sulfuros, tintes, entre otros, son algunos de los compuestos que se usan en el proceso y no son totalmente aprovechados dejando gran cantidad de estos como desecho.

Tabla 5 Características del efluente por etapas

Parámetros	Remojo	Encalado	Desencalado	Curtido con Cromo	Teñido, engrasado, re curtido	Otros efluentes
pH	6-10	12,5 – 13	6 – 11	4 – 3,2	4 -10	-
Temperatura (°C)	10-30	10-25	20 – 35	-	20 – 60	-
Materiales sedimentables mg/L	100-250	300 – 700	50 – 150	20 – 45	100 – 500	-
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	2300-6700	6700 – 25000	2500 – 10000	380 – 1400	10000 – 20000	-
DBO (mgO ₂ /L)	2000-5000	5000 – 20000	1000 – 4000	100 – 250	6000 – 15000	-
DQO (mgO ₂ /L)	5000 - 1100	20k 40k	2500 – 7000	800 – 400	15000 – 75000	-
Cromo (III) mg/L	-	-	-	4100	0 - 3000	-
Sulfuros (mg/L)	0 - 700	2000 - 3300	25 – 250	-	-	-
Cloruros (mg/L)	17000 - 50000	3300 – 25000	25000 – 15000	8950 - 2000	5000 - 10000	-
Aceites y grasas (mg/L)	1700 - 8400	1700 – 8300	0 – 5	-	20000 - 50000	-
Solventes clorados (mg/L)	-	-	0 – 2500	-	0 – 250	-
Surfactantes (mg/L)	0 - 400		0 – 500	-	500 – 2000	-
% Volumen de agua del total de descarga	18	12	22	2 - 3	38	5

El proceso de curtido con sales de cromo tan solo aprovecha del 50 al 70% de cromo, por esta razón, los efluentes generados llegan a tener hasta 7000 mg/L (Cassano *et al.*,

2001, ver Tabla 6), valor muy por encima del límite de descarga establecido en la normativa mundial (ver Tabla 2).

Tabla 6 Contenido de Cr(III) promedio, pH y temperatura de los efluentes generados en los distintos procesos durante el curtido por cromo (Lofrano, 2013).

Efluentes generados según proceso	Parámetros		
	pH	T(°C)	Cr(III) [mgL ⁻¹]
Remojo	6 – 10	10 – 30	-*
Pelambre	12,5 – 13	10 – 25	-*
Desencalado	6 – 11	20 – 35	-*
Piquelado	4	-*	-*
Curtido con cromo	3,2	-*	4100
Recurtido	4	20	0 – 7000

*No se encontró información al respecto

1.3. Tecnologías para la remoción de metales pesados en medios acuosos.

A lo largo de los años, la creciente concientización por recuperar la salud del planeta ha provocado la búsqueda de diversos métodos de descontaminación tanto de aguas como de suelos y aire. Existen numerosos métodos para remover iones metálicos de soluciones acuosas estudiados a nivel mundial que son mostradas en la Tabla 7. Estos métodos convencionales muestran algunas desventajas como alto costo o poca eficiencia a bajas concentraciones.

Los tratamientos tradicionales como precipitación, intercambio iónico, filtración por membrana, electrodeposición y adsorción presentan imperfecciones significativas como altos requerimientos químicos así como energéticos, formación de lodos peligrosos, baja eficiencia en bajas concentraciones (por debajo de 100 mg/L), alto costo a grandes escalas (Marin-Rangel, 2012). Una opción viable es la consideración de subproductos de la agricultura (Demirbas, 2008) como residuos de té, cáscara, cascajo y corteza de

frutas que Demirbas en su trabajo publicado en el 2008 utilizó para remover metales pesados en aguas residuales industriales y municipales.

Tabla 7 Métodos de tratamiento de agua para la eliminación de iones metálicos (Nguyen, 2013).

Nº	Métodos	Desventajas	Ventajas
1	<i>Precipitación química</i>	Grandes cantidades de lodos	Operación simple, no costoso, puede remover la mayoría de metales
2	<i>Coagulación química</i>	Costo de operación extra para la eliminación de lodos	Sedimentación de lodos
3	<i>Intercambio iónico</i>	Alto costo	Deshidratación
4	<i>Métodos electroquímicos</i>	Alto consumo de productos químicos	Alta regeneración de materiales
5	<i>Adsorción usando carbón activado</i>	Alto costo	Selectivo
6	<i>Bioadsorción</i>	Menor número de iones metálicos removidos	Selectivo, bajo costo
7	<i>Filtración por membrana</i>	Alto costo de operación debido a ensuciamiento de membrana	No consumo de productos químicos
8	<i>Electrodialisis</i>	Alto costo de operación debido al ensuciamiento de membrana y la energía consumida	Alta selectividad en la separación
9	<i>Fotocatálisis</i>	Largo tiempo de duración, aplicación limitada	Remoción de metales y contaminantes orgánicos en simultáneo y menos residuos peligroso.

1.4. Bioadsorción

La adsorción es un tipo de sorción, es el proceso por el cual se extrae materia de una fase y se concentra en la superficie de otra formando una lámina molecular o atómica (ver Figura 5). En el proceso de adsorción están implicados el adsorbente y el adsorbato. El adsorbente es aquel donde se concentra la sustancia o contaminante que

se desea remover; este puede ser una molécula orgánica o un compuesto inorgánico. El adsorbato es aquella sustancia que se concentra en la superficie o la cual se une al adsorbente, puede ser mediante fuerzas físicas de atracción, intercambio iónico y/o enlaces químicos.

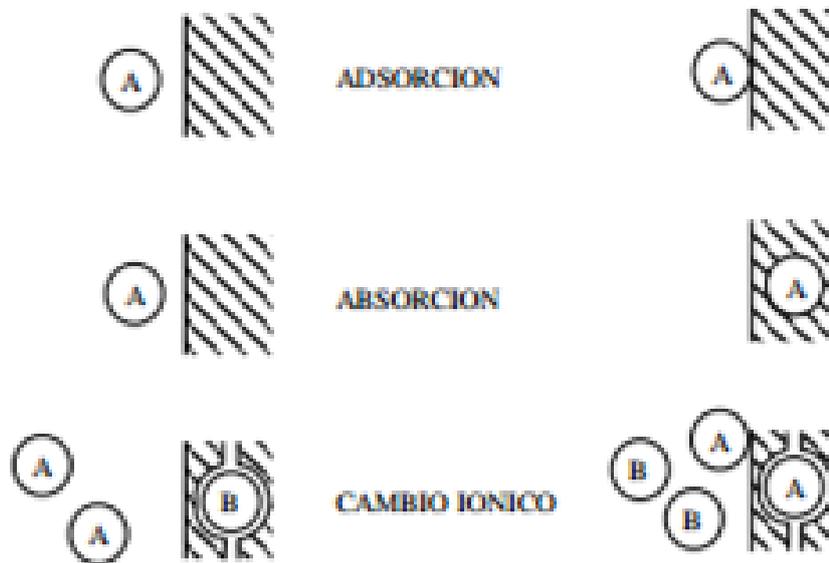


Figura 5 Tipos de sorción. (GGRH 2015)

La adsorción desde una disolución a un sustrato ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente y/o por la mayor afinidad del soluto por el sólido o por una acción combinada entre ambas fuerzas (GGRH 2015).

1.4.1. Tipos de adsorción

Los tipos de adsorción se pueden clasificar de varias maneras. Una de ellas es por la naturaleza de las fuerzas de atracción entre el adsorbato y el adsorbente. Cuando esta es física se le llama fisisorción y cuando la adsorción es química es quimisorción (ver Tabla 8). La fisisorción es cuando el adsorbato se adhiere a la superficie a través de interacciones intermoleculares débiles de van der Waals. Por otro lado, en la quimisorción la adsorción ocurre cuando una molécula se adhiere a la superficie a través de la formación de enlaces químicos (GGRH, 2015).

Tabla 8 Tipos de adsorción según las fuerzas de interacción entre adsorbato y adsorbente.

Tipos de adsorción	Características
Adsorción física (fisisorción)	No selectiva. Baja energía de adsorción. No es específica. Se pueden formar multicapas. Apreciable solo a bajas temperaturas. Las moléculas adsorbidas no se alteran.
Adsorción química (quimisorción)	Existen dos tipos: asociativa y disociativa. Este tipo de adsorción es selectiva. Mayor energía de adsorción que la fisisorción. Específica y selectiva. Formación de monocapa. También ocurre a alta temperatura. Puede ser lenta o rápida. Moléculas cambian totalmente.

Existen diferentes tipos de fuerzas intermoleculares que determinan el tipo de adsorción que ocurre en una superficie. En la Tabla 9 se pueden observar las posibles fuerzas de interacción entre el adsorbente y el adsorbato (IMPRS, 2012).

Tabla 9 Fuerzas de interacción para enlaces de adsorción

Tipo de interacción	Energía molar de la interacción
van der Waals	Muy débil (usualmente menor a 50 kJ/mol)
Iónica	Fuerte (origen coulombico) >100 kJ/mol
Covalente	Fuerte (origen cuántico-químico) > 50 kJ/mol
Metálica	Fuerte (origen cuántico-químico), > 50kJ/mol

Los modelos de adsorción se estudian para predecir la habilidad de cierto adsorbente para remover un contaminante, para cierto valor de descarga de un efluente. De esta manera se logra determinar el tiempo de contacto suficiente en el que se alcanza el equilibrio entre el contaminante adsorbido y el remanente en la solución. Se puede calcular la cantidad de material adsorbido en el equilibrio en un medio mediante el siguiente balance de masa (Ecuación 1):

$$q_e = \frac{X}{M} = (C_o - C_e) \frac{V}{M} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde $\frac{X}{M}$ es la cantidad de contaminante en un medio (mg contaminante/g adsorbente), C_o concentración inicial del contaminante en solución, C_e es la concentración luego que

el equilibrio se ha alcanzado, V es el volumen de la solución en donde está el contaminante y M es la masa del adsorbente (Demirbas, 2008).

1.4.2. *Isotermas de adsorción*

La adsorción se describe principalmente a través de isotermas. Las isotermas muestran cuánto material se adsorberá a ciertas condiciones (temperatura, concentración, etc.). Estas son funciones que relacionan a la cantidad adsorbida, bajo condiciones de equilibrio y a temperatura fija, respecto a la cantidad expuesta en la fase precursora, bien sea en forma de concentración para fases líquidas, o de presión de vapor para fases gaseosas. Existen varias isotermas que describen el proceso de adsorción como las isotermas de Langmuir, de Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET), etc. Estas solo difieren en las suposiciones que derivan la expresión, en particular, en cómo tratan la dependencia de la superficie del adsorbente frente a la entalpía de adsorción.

1.4.3. *Isoterma de Langmuir*

Cuando un gas o una solución entran en contacto con un adsorbente se establece un equilibrio entre la unión de las moléculas y el adsorbente. El equilibrio dependerá de la estabilidad relativa de la fase adsorbida, la temperatura del sistema y la presión (si es gas) o concentración (si es solución) del medio.

Esta isoterma describe la dependencia de una superficie y requiere tres supuestos (Negi, A.S. 1985):

- La superficie del adsorbente está en contacto con una solución que contiene un adsorbato que es fuertemente atraído a la superficie.
- La superficie tiene un número específico de sitios donde las moléculas pueden ser adsorbidas.
- La adsorción involucra la unión de una sola capa de moléculas a la superficie (adsorción de monocapa).

La reacción química de adsorción de monocapa se representa:



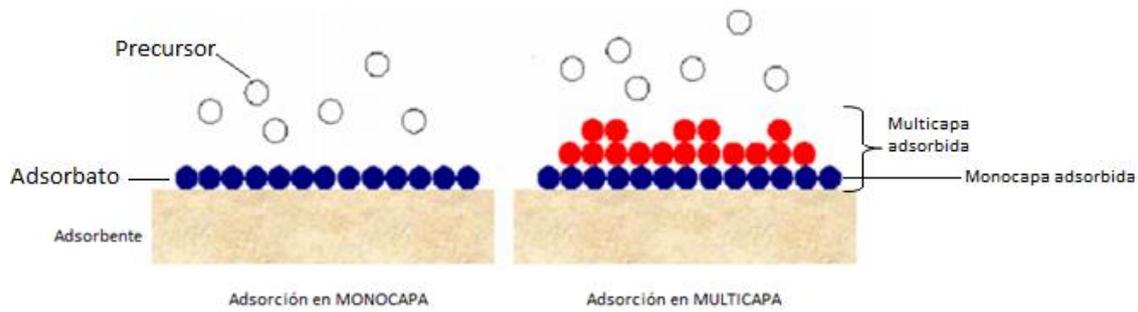


Figura 6 Esquema de adsorción en monocapa (izquierda) y multicapa (derecha)

donde AS representa la molécula A adsorbida en la superficie en el sitio S.

La ecuación que describe este modelo se expresa en la ecuación 2.

$$q_e = \frac{q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ecuación 2}$$

La forma linealizada se expresa en la Ecuación 3.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{K_L}{q_m} + \frac{1}{q_m C_e} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde q_e es la cantidad de soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g), C_e es la concentración de soluto en equilibrio (mg/L), q_m (mg/L) y K_L (L/mg) son los parámetros de Langmuir relacionados a la máxima capacidad de adsorción y la energía de enlace de la adsorción.

1.4.4. Isoterma de Freundlich

Esta isoterma describe mejor los datos a bajas concentraciones. En esta isoterma se asume que la superficie del adsorbente es heterogénea, es decir, los sitios de adsorción con la misma energía se encuentran agrupados los cuales son independientes y no equivalentes. No asume capacidad de monocapa (Mohan, 2006). Se define por la ecuación 4.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad \text{Ecuación 4}$$

Y en su forma linealizada se encuentra en la ecuación 5.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 5}$$

donde k_f ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) es la constante de capacidad de adsorción y n es la constante de intensidad de adsorción y q_e es la cantidad de soluto retenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g).

1.4.5. Bioadsorbentes

Los bioadsorbentes son aquellos adsorbentes que provienen de la biomasa, materiales orgánicos que provienen de plantas, árboles, cultivos y algas. Los protagonistas en este tipo de materiales son los carbohidratos. Los que tienen mayor participación son la lignina y holocelulosa (es decir la celulosa y la hemicelulosa) (Demirbas, 2008; Miretzky, 2010).

Hay una gran variedad de factores que afectan a la adsorción de metales pesados por bioadsorbentes como el tipo de material adsorbente, propiedades del metal y las condiciones de los alrededores. No se conoce hasta ahora el mecanismo exacto de adsorción; sin embargo, hay varias propuestas (ver Figura 7) (Nguyen *et al.*, 2013).

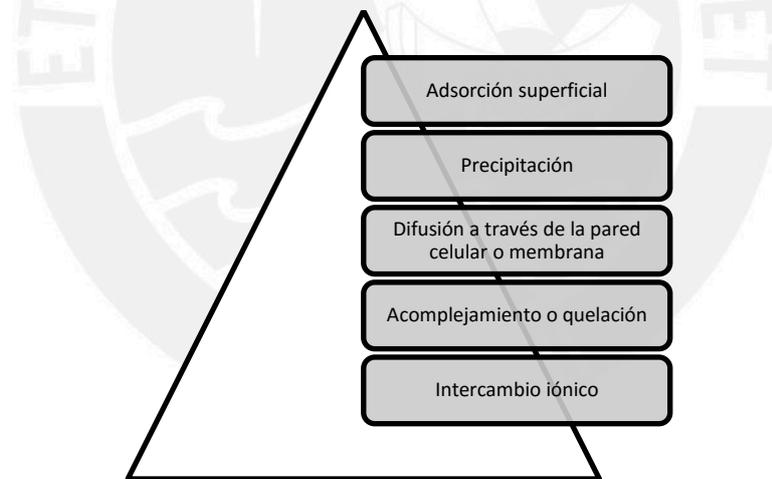


Figura 7 Mecanismos de captura de metales pesados por bioadsorbentes (Nguyen *et al.*, 2013)

1.4.6. Propiedades químicas de los bioadsorbentes

Bioadsorbentes son aquellos materiales que provienen de fuentes vegetales (biomasa). En este material existen dos cadenas largas de hidrocarburos - polímeros naturales - de gran importancia que le atribuyen la característica adsorbente. Estos son celulosa y

hemicelulosa, la fracción de lignina presente consiste en moléculas que no son azúcares. La celulosa es un polímero orgánico importante que consiste en solamente unidades de anhidroglucosa unida en una molécula de cadena recta y grande. Es una cadena linear de polímero de D-glucosa (Figura 8), las cuales están unidas por enlace glucosídico β (1-4). La celulosa está dispuesta en forma de microfibras las cuales pueden tener zonas altamente ordenadas (cristalinas) como con menos ordenamiento (amorfas) (Demirbas, 2008).

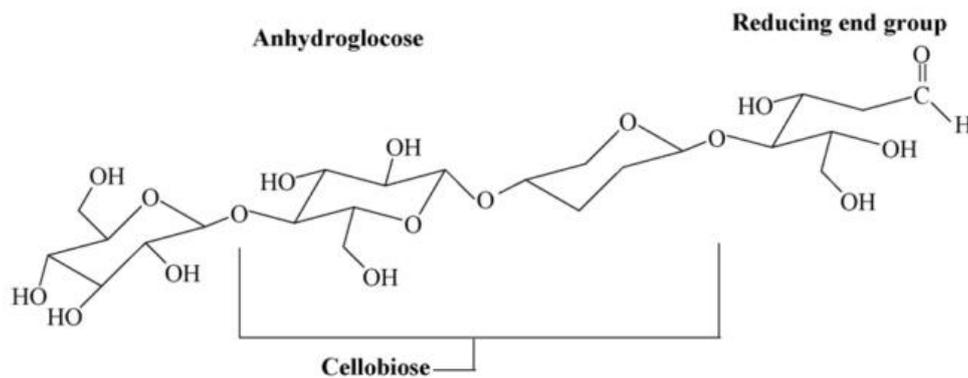


Figura 8 Estructura de la anhidroglucosa. La anhidroglucosa es el monómero de la celulosa, celobiosa es el dímero.

La hemicelulosa (20% de la composición en la mayoría de las plantas) es un polímero orgánico compuesto por largas cadenas de anhidroglucosa unidas por un enlace 1,4 glucosídico (ver Figura 8). Esta macromolécula forma enlaces inter- e intramoleculares, las cadenas tienden a tener un rearrreglo paralelo formando una estructura supramolecular (aprox. de 200 unidades) (Demirbas, 2008).

La lignina es un polímero tridimensional y está compuesta de tres monómeros monolignoles metoxilados: 4-[(E)-3-Hidroxi-prop-1-enil]fenol, 4-(3-hidroxi-1-propenil)-2-metoxifenol y 4-(3-hidroxi-prop-1-enil)-2,6-dimetoxifenol (Figura 9), los cuales están incorporados en la lignina en forma de unidades de fenilpropano: p-hidroxifenil, guaiacil y sirinfal (respectivamente). Existen muchos tipos de materiales lignocelulósicos, los cuales difieren en el sustituyente metoxilo y el grado de enlace C-C entre los grupos fenilos. La lignina está conformada por grupos funcionales alifáticos, hidroxilfenólicos (9 - 11%), grupos metoxilos (13 - 26%) y grupos carbonilo, todos

ellos presentan la habilidad de enlazar a metales pesados por donación de los pares libres del oxígeno de estos grupos para formar complejos con iones metálicos en solución. Los tres precursores de la lignina se encuentran representados en la Figura 9.

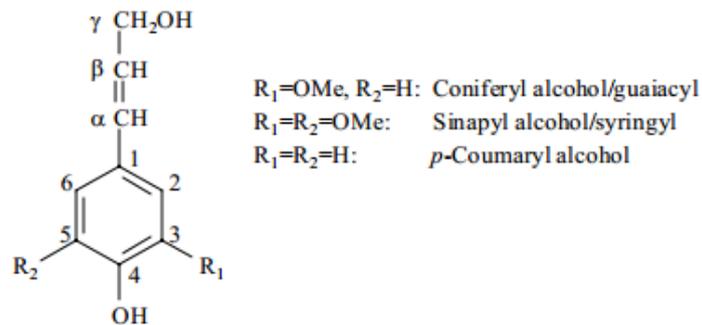


Figura 9 Estructura molecular del monómero de la lignina (Renewable Bioproducts Institute, 2014)

Los grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, fosfato, grupos amino y tiol presentes en la biomasa juegan un papel fundamental en su rol como adsorbente. Estos cambian su ion hidronio por el ion metálico o cediendo el par de electrones no enlazantes para la formación de complejos metálicos. Por otro lado, es necesario considerar que la bioadsorción también depende de otros factores como número de sitios activos, accesibilidad de sitios, química del estado de los sitios activos y la afinidad entre los sitios y los iones metálicos (Mohan y Pittman, 2006).

Otro factor importante en la adsorción es el grado de acidez o basicidad de la solución. El pH de una solución acuosa influencia en la disociación de grupos funcionales activos en el bioadsorbente (-OH, -COOH, -NH₂). A bajos valores de pH, los grupos funcionales superficiales de los materiales lignocelulósicos son protonados y restringen acercamiento de especies catiónicas como resultados de la repulsión. A medida que el pH aumenta, el grado de protonación decrece y los grupos funcionales se cargan negativamente (pH > pKa) (Miretzky, 2010; Nguyen *et al.*, 2013).

1.4.7. Parámetros que afectan la bioadsorción

Existen factores tanto físicos como químicos que afectan el proceso de bioadsorción como el potencial de hidrógeno, la temperatura, la concentración inicial del metal pesado, la cantidad de bioadsorbente, tamaño de bioadsorbente, fuerza iónica, co-iones, etc.

- Influencia del pH

El potencial afecta a la bioadsorción tanto en la especiación del adsorbato como en la disponibilidad de los posibles puntos de enlace en el adsorbente.

- Influencia de temperatura

La adsorción se incrementa a bajas temperaturas ya que generalmente el proceso de adsorción es de naturaleza exotérmica, por lo tanto, de acuerdo al principio de Le Chatelier a bajas temperaturas el equilibrio de adsorción se verá favorecido.

- Efecto de la concentración inicial

La concentración del adsorbato influye en la especiación del adsorbato y, de esta manera, en su disponibilidad para ser captado por el adsorbente.

- Efecto de cantidad de adsorbente

La cantidad de adsorbente está directamente relacionada a la superficie disponible para la adsorción y a la cantidad de posibles grupos funcionales superficiales disponibles para captar al adsorbato.

- Efecto tamaño de partícula

El tamaño de partícula es proporcional a la superficie disponible para la interacción adsorbente-adsorbato.

1.5. Borra de café como adsorbente

1.5.1. Usos del café

El café es un producto importante en el mercado mundial debido a su gran producción a nivel mundial, la cual es de aproximadamente 149,8 millones de bolsas de 60 kg y Perú aporta 3,4 millones de bolsas de 60 kg como uno de los diez principales productores a nivel mundial (USDA, 2014). Su amplio consumo como bebida, así como su producción a gran escala a lo largo del mundo, genera gran cantidad de residuos, como cáscara de café, borra de café, etc. La borra de café se genera durante la producción de café instantáneo y como resultado del consumo de café en restaurantes, fuentes de soda, etc. Algunos de estos residuos han sido aprovechados para la producción de biodiesel

(Klug et al., 2015), pastillas de combustibles, compósitos y alimento para animales (Kondamudi *et al.*, 2008).

1.5.2. Composición química del café

El material orgánico que contiene la borra de café requiere grandes cantidades de oxígeno, si es descargado directamente puede causar toxicidad ecológica ya que contienen numerosos compuestos orgánicos como fenoles, ácidos clorogénicos, hidroxicianamida, derivados de ácido quínico. Además, algunos de estos compuestos pueden ser perjudiciales para el crecimiento de las plantas (Kim *et al.*, 2014).

1.6. Objetivos

1.6.1. Objetivo general

Determinar las condiciones idóneas para lograr la óptima adsorción de cromo empleando un residuo orgánico doméstico, borra de café, en efluentes de una industria curtiembre local.

1.6.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la borra de café para su posible uso como bioadsorbente de cromo.
- Determinar el pretratamiento para la borra de café para su utilización como adsorbente.
- Analizar la influencia del tamaño de grano de la borra de café para la adsorción de cromo.
- Determinar las condiciones óptimas de pH y proporción bioadsorbente/adsorbato para la adsorción de cromo con la borra de café en una muestra sintética a partir de una solución estándar de cromo.
- Estudiar la cinética de adsorción de cromo con la borra de café en las condiciones óptimas en una muestra sintética a partir de una solución estándar de cromo.
- Aplicar el bioadsorbente borra de café para la captura de cromo en los efluentes de una curtiembre local.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

Tabla 10 Reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula química	Marca	Calidad
Hidróxido de sodio, lentejas	NaOH	J.T. Baker	P.A.
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	85% P.A.
Solución estándar de cromo 1000 ppm	Cr(NO ₃) ₃	Merck	1000 ppm, ICP
Soda cáustica	NaOH	El Rey	Grado industrial
Ácido nítrico fumante	HNO ₃	Merck	70% P.A.
Solución buffer de pH 4,0	C ₆ H ₈ O ₇ /NaOH/HCl	Merck	-
Solución buffer de pH 7,0	Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	Merck	-
Peróxido de hidrógeno 30%	H ₂ O ₂	Merck	30%
Solución almacenaje para electrodos	KCl	Hanna Instruments	3,5M KCl

2.2. Instrumentos y equipos

- Balanza analítica digital calibrada, OHAUS modelo Adventurer. (Sensibilidad: 0,0001g, capacidad máxima 210g)
- Cocinilla eléctrica con agitación magnética. Marca: ThermoScientific.
- Espectrómetro de absorción atómica. Marca: Perkin Elmer. Modelo: 3100.
- Estufa (rango 5-250°C). Marca: ECOCELL. Modelo: Memmert

- Microscopio de barrido electrónico. Marca: FEI. Modelo: Quanta 650. Sección de Ingeniería Mecánica. Laboratorio Ciencia de los Materiales.
- Tamices de acero (ASTM)
- Cocinilla marca BarnstedThermoline modelo Cimarec
- pH-metro portátil marca Hanna Instruments modelo HI98128
- espectrofotómetro infrarrojo Perkin Elmer modelo 1600

2.3. Obtención de borra de café

La borra de café se recolecta de la Cafetería 338 en el campus de la PUCP; es el desecho de la extracción del café para elaboración de las bebidas. Luego de su recolección se deja secar al aire. Todas las muestras se almacenan en contenedores de vidrio en el desecador hasta su uso.

2.4. Toma de muestras de efluente de curtido

Para este trabajo de tesis se toma muestras directamente del tambor de curtido (Figura 10) de una industria curtiembre local en recipientes esterilizados de polietileno de un litro. Luego del muestreo se almacena la muestra a -5°C para su conservación.



Figura 10 Muestreo directo del efluente vertido por el tambor de cromado de piel de ovino (Foto tomada en Febrero 2014, fuente propia)

2.5. Determinación de la cantidad de cromo

El análisis de cromo por absorción atómica a la flama (FAAS) se basa en la norma ASTM D1687-02 (2007). Este método permite analizar de manera cuantitativa la cantidad total de cromo en la muestra (no brinda información de la concentración de cada estado de oxidación), además, se requiere la preparación de soluciones estándares para la elaboración de una curva de calibración. Para esto se diluye una solución estándar de cromo y se preparan soluciones de cromo (con agua acidificada con HNO_3) de concentraciones entre 1 y 5 ppm. Luego, se mide la absorción de cada una de las soluciones y se determina la correlación entre la concentración y la absorbancia. Se debe realizar una curva de calibración antes de la medición de cada una de las muestras y blancos.

Para todas las mediciones en el equipo de absorción atómica, se agrega 1 mL de H_2O_2 30% por cada 100 mL de muestra inmediatamente antes de cada medición. Además, se realizan tres medidas consecutivas de cada muestra y lavados con agua destilada entre muestra y muestra para evitar error por contaminación directa. Una vez obtenidos los resultados de absorción se determina la concentración de cromo a partir de la ecuación del ajuste lineal de la curva de calibración.

Para realizar las mediciones de cantidad total de cromo, en primer lugar se preparan las soluciones de cromo de concentración 20 ppm a partir de la una solución estándar de sulfato de cromo. Se ajusta el pH de cada una de ellas con soluciones de 0,1M HCl y 0,01M HCl previo al enrase de las soluciones y, finalmente, se corrobora que el pH tenga el valor designado con una desviación de $\pm 0,1$ como máximo.

Previo a la cuantificación por absorción atómica se realiza siempre una curva de calibración del cromo adsorbido por la borra de café en el rango lineal del cromo con concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm (Tabla 11).

Tabla 11 Valores de absorbancia para realización de curva de calibración-ejemplo.

Concentración (ppm)	Absorbancia
1	0,055
2	0,100
3	0,148
4	0,189
5	0,273

2.6 Ensayos de adsorción

Se pesa en un vial ~0,02g de borra de café (por triplicado) y se toma un vial limpio etiquetado como “blanco”. Luego se coloca una agitador en el interior de envase y se agrega con una pipeta volumétrica de 20mL la solución de cromo 20ppm. Se da inicio al cronómetro. Se consideran 7 horas como el tiempo para que llegue al equilibrio.

Una vez cumplido el tiempo de adsorción se filtra la borra de café y se conserva la solución para la determinación de cromo remanente en la solución. Se utiliza filtro rápido ya que los granos de café eran muy pequeños.

Basados en los resultados de las condiciones iniciales y finales, la eficiencia de la adsorción se determina por la capacidad de remoción del proceso mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción } Cr = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100\%$$

Dónde C_o es la concentración inicial teniendo en cuenta una muestra blanco, la cual fue sometida al mismo proceso pero sin BC; C_f es la concentración final luego del tratamiento.

2.7. Determinación de capacidad de adsorción

La cantidad de adsorción de cromo a diferentes tiempos por unidad de masa del bioadsorbente (borra de café) se obtiene del siguiente balance de masa:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \times V$$

donde q_t es la absorción de cromo en el tiempo t (mgg^{-1}), V es el volumen de la solución (L), C_i es la concentración de cromo al inicio (mgL^{-1}), C_t concentración de cromo a un tiempo t (mgL^{-1}) y m la masa de BC seca (g).

2.8. Caracterización fisicoquímica de la borra de café

2.8.1. Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Mediante este método se obtiene información de los grupos funcionales superficiales presentes en la borra de café antes y después de la adsorción para corroborar qué grupos funcionales participan en el acomplejamiento con el metal en la adsorción y de esta manera estudiar la química superficial. Cada muestra es secada en la estufa a 105°C , luego se pulveriza y se mezcla con KBr en un mortero de ágata para formar la pastilla y realizar el barrido en el espectrofotómetro.

2.8.2. Análisis por microscopía electrónica de barrido

Se realiza el análisis morfológico de la superficie del adsorbente por microscopía de barrido electrónico (SEM, Laboratorio de Materiales de la Sección de Ingeniería Mecánica de la Pontificia Universidad Católica del Perú) antes y después del pretratamiento y de la adsorción para comprobar si es que el tipo de superficie que presenta mejora las propiedades de la borra de café como adsorbente. Para el análisis se trabaja con muestras en polvo previamente secadas en el desecador. Las muestras de BC se colocaron en pines de aluminio recubierto con discos adhesivos de carbono y recubiertas con una capa de oro empleando un equipo de sputtering en modo Timed Sputter por 60 segundos a una corriente de 25mA de esta manera se hicieron a las superficies conductoras. Se observaron las muestras usando detector ETD en modo alto vacío con un voltaje de 10kV.

2.8.3. Determinación de cantidad de humedad

Es la cantidad de agua presente en la muestra; se expresa como la relación entre la masa de agua contenida en masa de materia seca. Primero se coloca en un crisol seco la muestra cuya masa es conocida y se lleva a la estufa a 105°C por una hora. Luego se deja enfriar en el desecador y finalmente se vuelve a pesar.

$$\% \text{ humedad} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100$$

donde m_i es la masa inicial absorbente antes de ingresar a la estufa y m_f es la masa luego de dejar enfriar la muestra en el desecador.

2.9. Pretratamiento de la borra de café

Se realiza un pretratamiento de la materia prima para hidrolizar los grupos funcionales superficiales. Para esto se toma una muestra de la borra de café seca y se realiza cinco lavados con una solución de NaOH 0,01M bajo agitación a una temperatura definida durante tiempos determinados, decantando cada vez. Luego se procede a lavar con agua ultrapura repetidas veces hasta no observar coloración. Se repite el lavado pero con HNO₃ 0,01M. Finalmente se filtra y se deja secar el café en la estufa a 100°C por una hora. Se enfría a temperatura ambiente y se sella con Parafilm® (Utomo yHunter, 2006). Se calcula el porcentaje de recuperación de BC luego del pretratamiento. Se repite el procedimiento sin agitación. Se realiza pretratamiento básico sin agitación solo con lavados con NaOH 0,01M.

2.10. Estudio de adsorción de cromo por la borra de café

Este estudio consta de dos partes, la primera parte consiste en investigar el efecto de las condiciones experimentales de la adsorción de cromo y determinar las condiciones en las cuales se alcanza una mayor cantidad de cromo removido por lo que se analiza la remoción por la borra del café (pretratada) del cromo disuelto a diferentes condiciones de pH, cantidad de adsorbente a la borra de café tratada. La segunda parte consiste en aplicar las condiciones establecidas en la primera parte pero utilizando un efluente de curtido (EFC) como solución de cromo.

En cada caso se mide la concentración de cromo “inicial” o “blanco” de las soluciones de cromo a cada pH (se siguió el proceso exacto de adsorción pero sin adsorbente), para

lo cual se filtra el blanco y se realizó una dilución para obtener valores dentro de la curva de calibración.

2.10.1. Efecto pH

Para la determinación del efecto del pH de la solución en la adsorción se preparan soluciones de cromo de 10 ppm a partir de una solución estándar de 1000 ppm ajustando el pH con NaOH 0,1M o HCl 0,1M (Moussavi y Barikbin 2010). Luego se realiza la prueba de adsorción en un sistema tipo batch en las siguientes condiciones: en un vial de 20 mL se colocan 0,02 g de BC, se le adiciona 20m L de la solución de cromo y se deja en agitación por 4 horas con el fin de asegurar que llegue al equilibrio. Una vez terminado el tiempo, se filtra a gravedad (filtro tamaño de poro 0,45 μ m). Los valores de pH estudiados están entre 3 y 6 ya que los valores de pH de los efluentes provenientes del curtido se encuentran en ese rango en la bibliografía (Fahim et al. 2006; Lofrano 2013). Se conserva la solución y se realiza un análisis de la cantidad de Cr remanente en la muestra por espectrofotometría de absorción atómica. Cada ensayo de adsorción se realiza por triplicado y utilizando una solución blanco a las mismas condiciones pero sin adsorbente.

2.10.2. Efecto del tiempo de contacto

Para el estudio de la cinética de adsorción se realiza la prueba de adsorción en un sistema tipo Batch en viales de 20 mL, se agrega 0,02 g del adsorbente, 20 mL de la solución de cromo y se agita. El valor de pH de la solución se decide como consecuencia del estudio del efecto del pH. Se considera como variable el tiempo de contacto.

Se realiza pruebas de adsorción a pH 5 y a diferentes tiempos de contacto. Se estudian como tiempos de contacto: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 180, 300, 360, 420 minutos, además todos los ensayos se realizan por triplicado y bajo las mismas condiciones y un blanco.

Primero se prepara las soluciones de cromo de concentración 10 ppm a partir de la una solución estándar de sulfato de cromo. Se ajusta el pH con soluciones de 0,1M HCl y 0,01M HCl previo al enrase de las soluciones y finalmente se corrobora que el pH tenga el valor indicado con una desviación de ± 0.1 como máximo.

Se pesa en un vial ~0,02g de borra de café (para cada ensayo y por triplicado) y se toma un vial limpio etiquetado como blanco. Luego se coloca una barra magnética en el interior del vial y se agrega con una pipeta volumétrica de 20mL la solución de cromo 10ppm. Se da inicio al cronómetro.

Una vez cumplido el tiempo de adsorción se filtra la borra de café y se conserva la solución para la determinación de cromo remanente en la solución mediante espectroscopía de absorción atómica (sección 2.5) y se calcula el porcentaje de remoción. Se utiliza filtro rápido a gravedad (filtro tamaño de poro 0,45 μ m), ya que los granos de la borra de café no son muy pequeños.

2.10.3. Efecto de la concentración del adsorbato

Para este estudio se realiza la prueba de adsorción en un sistema tipo Batch en viales de 20 mL, se agrega 0,02g del adsorbente, 20 mL de la solución de cromo y se agita. El valor de pH de la solución se decide como consecuencia del estudio del efecto del pH (sección 2.10.1) y el tiempo de contacto mínimo para llegar al equilibrio se decide luego del estudio de la cinética de adsorción (sección 2.10.2). Se considera como variable la concentración inicial del adsorbato, se estudia el efecto a 10, 20, 30 y 40 ppm. Se conserva la solución y se realiza un análisis de la cantidad de Cr remanente en la muestra por espectrofotometría de absorción atómica. Cada ensayo de adsorción se realiza por triplicado y utilizando una solución blanco a las mismas condiciones pero sin adsorbente. Luego del ensayo se determina el porcentaje y el coeficiente de adsorción.

2.10.4. Efecto de tamaño de grano de BC

Se analiza la influencia que tiene el tamaño de grano en la adsorción de cromo por la borra de café. Para este estudio se consideran tres rangos de granulometría: $X < 355 \mu\text{m}$; $355 \mu\text{m} < X < 500 \mu\text{m}$. y $X > 500 \mu\text{m}$, donde X es el diámetro de poro del tamiz. Para la segunda parte, se determina el tratamiento de EFC.

Las condiciones óptimas de adsorción se determinan por ensayos preliminares de adsorción a muestras sintéticas. Todas las pruebas de adsorción se llevan a cabo por triplicado. Se determina la cantidad inicial y final de cromo después del tratamiento propuesto por adsorción atómica. Se realizan variaciones en las condiciones para optimizar los resultados.

Se realizaron pruebas de adsorción a pH 5, a 4 h como tiempo de contacto y variando el tamaño de partícula del adsorbente.

Primero se preparan las soluciones de cromo de concentración 10 ppm a partir de la una solución estándar de sulfato de cromo. Se ajusta el pH con soluciones de 0,1M HCl y 0,01M HCl previo al enrase de las soluciones y finalmente se corrobora que el pH tenga el valor indicado con una desviación de ± 0.1 como máximo.

Se pesa en un vial $\sim 0,02$ g de borra de café (para cada ensayo y por triplicado) y se toma un vial limpio etiquetado como blanco. Luego se coloca un barra magnética en el interior del vial y se agrega con una pipeta volumétrica de 20 mL la solución de cromo 10 ppm. Se da inicio al cronómetro.

Una vez cumplido el tiempo de adsorción se filtra la borra de café y se conserva la solución para la determinación de cromo remanente en la solución. Se utiliza filtro rápido ya que los granos de café no son muy pequeños.

Se analiza la influencia del tamaño de grano en la capacidad de adsorción.

2.10.6. Tratamiento de efluente

Se realiza el tratamiento del efluente teniendo en cuenta los resultados obtenido en las etapas previas. Se toma una alícuota de 300 mL de efluente y se ajusta el pH hasta 5, 6 y 7 con una solución de hidróxido de sodio 1 M y 0,5 M. Se filtra la mezcla obtenida y se toma una alícuota de 20 mL de la solución. Se agrega borra de café a la solución y se deja bajo agitación por 3 horas, se filtra nuevamente y se cuantifica la cantidad de cromo remanente en la solución por espectroscopía de absorción atómica.

2.11. Gestión de residuos

Para la gestión de los residuos generados durante los ensayos se toman ciertas consideraciones. En primer lugar, se clasifica el tipo de residuo considerando su contenido (sea solución acuosa acida/básica, disolvente halogenado/no halogenado, acuoso inorgánica con metales pesados, etc.), se envasa según su clasificación debidamente etiquetado y finalmente se almacena en una zona adecuada para su posterior disposición por la Sección Química. De la misma manera se separan los materiales contaminados como vidrio, guantes y papel contaminado.

3. RESULTADOS

3.1. Pretratamiento de BC

Se realizó el tratamiento básico-ácido de la borra de café con NaOH-HNO₃, en un caso con agitación (BC1-5-10) y otro sin agitación (BC2-5-10). Se observa en la Tabla 12 que la borra de café tiene mayor coeficiente de adsorción cuando se lleva a cabo el pretratamiento con agitación. Por otro lado, se pudo comparar la influencia del lavado con HNO₃ y se observó, como se muestra en la Tabla 12, que este lavado no afecta positivamente al coeficiente de adsorción. Si se compara el adsorbente BC1 y BC3, se nota que sus capacidades de adsorción a condiciones similares son de 8,30 y 8,51 respectivamente, el adsorbente con mejor comportamiento es el BC3, el cual solo tiene lavados básicos.

Tabla 12 Coeficientes de adsorción de borra de café a diferentes tipos de pretratamientos. Condiciones: pH 5, [Cr] = 10 ppm.

Adsorbente	Ensayo	q _e (mg/g)	Detalles de pretratamiento
BC1	BC1-5-10	8,30 ± 0,01	Lavado con agitación, con HNO ₃ y NaOH T: 60 -70°C, mezcla de granulometrías
BC2	BC2-5-10	6,75 ± 0,03	Lavado sin agitación, con HNO ₃ y NaOH T: 60 – 70°C, mezcla de granulometrías
BC3	BC3-5-10	8,51 ± 0,11	Lavado con agitación, con NaOH T: 60 - 70°C, mezcla de granulometrías

3.2. Caracterización de BC

3.2.1. Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Mediante este análisis se reconocieron los grupos funcionales presentes en la borra de café. En el espectro de la borra de café sin tratar (Figura 11) se observó el estiramiento de los grupos alcohol –OH y posiblemente al grupo amida a -NH a 3400 cm⁻¹ y –CH a 2926 y 2856 cm⁻¹. La presencia de grupos metilo y metileno se confirma por los dos picos delgados bien definidos que se observan a 2926 y 2856 cm⁻¹ por estiramiento

simétrico y asimétrico de C-H (respectivamente) de cadena alifática. Estos picos se pueden atribuir a la presencia de lípidos (Silverstein *et al.*, 2005).

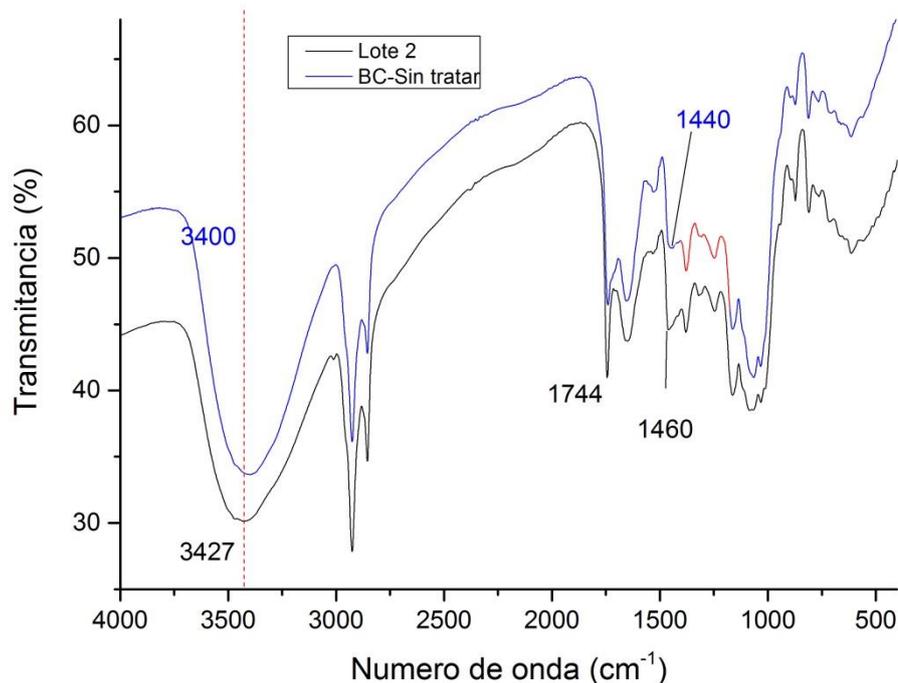


Figura 11 Espectro FT-IR comparativo entre la borra de café sin tratar (BC-sin tratar) y la borra de café tratada (Lote 2)

Para observar mejor la región de estiramiento se realizó también ATR-FTIR (Figura 12) y se observa que la señal poco intensa en 3304cm^{-1} , por lo que es más probable que sea por la presencia de grupos -NH (estiramiento del enlace N-H). La banda aguda observada a 1740cm^{-1} se puede atribuir a la vibración C=O en un éster alifático o un triglicérido, por lo tanto también le puede pertenecer a un lípido. La banda de baja intensidad a 1650cm^{-1} se debe a la vibración C=C en un ácido graso y 1528cm^{-1} a la vibración del anillo aromático de la lignina.

La deformación axial del ácido quínico ocurre en el rango $1085 - 1050\text{cm}^{-1}$, la deformación angular ocurre entre 1420 y 1330cm^{-1} y el enlace éster C-O-C absorbe en el rango $1300 - 1000\text{cm}^{-1}$ (Silverstein *et al.*, 2005). En el rango de $900 - 1400\text{cm}^{-1}$ se observan vibraciones propias de los polisacáridos de los grupos C-H, COC, C-N y P-O (Haussard *et al.*, 2003).

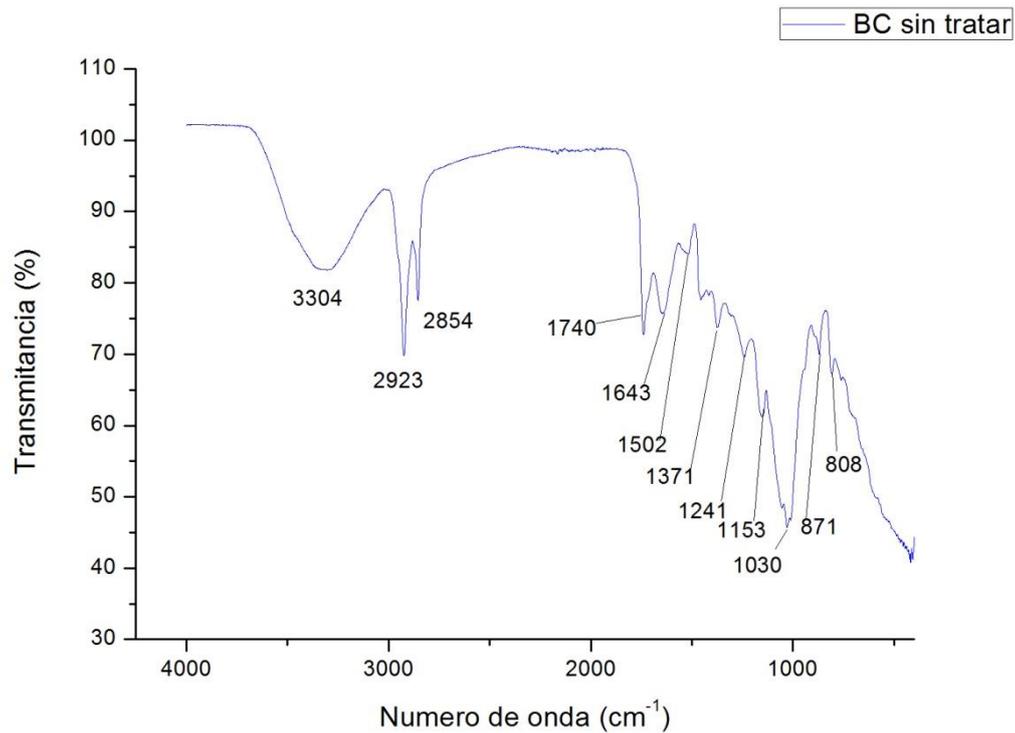


Figura 12 Espectro ATR FT-IR de la borra de café sin tratar

Se observan los espectros de ATR FT-IR (Figura 12 y Figura 13) de la borra de café antes y después del pretratamiento se puede notar con mayor claridad que la señal de 3304 cm^{-1} se desplaza hacia la izquierda hasta 3288 cm^{-1} .

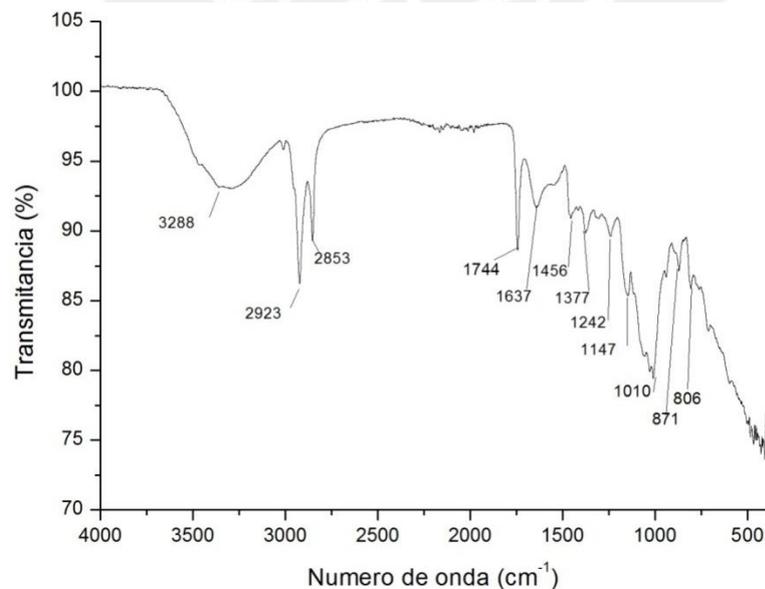


Figura 13 Espectro ATR FT-IR de borra de café pretratada

3.2.2. Microscopía de barrido electrónico

Se realizó la caracterización morfológica del adsorbente, borra de café antes del pretratamiento básico y luego del pretratamiento. La borra de café sin tratar presenta una morfología porosa de poca profundidad como se puede observar en la Figura 14. Sin embargo, luego del tratamiento se observa cambios considerables en la porosidad del material. Se nota en la Figura 15 diferencias en la morfología; se observan que los poros son más profundos y mejor definidos luego del pretratamiento.

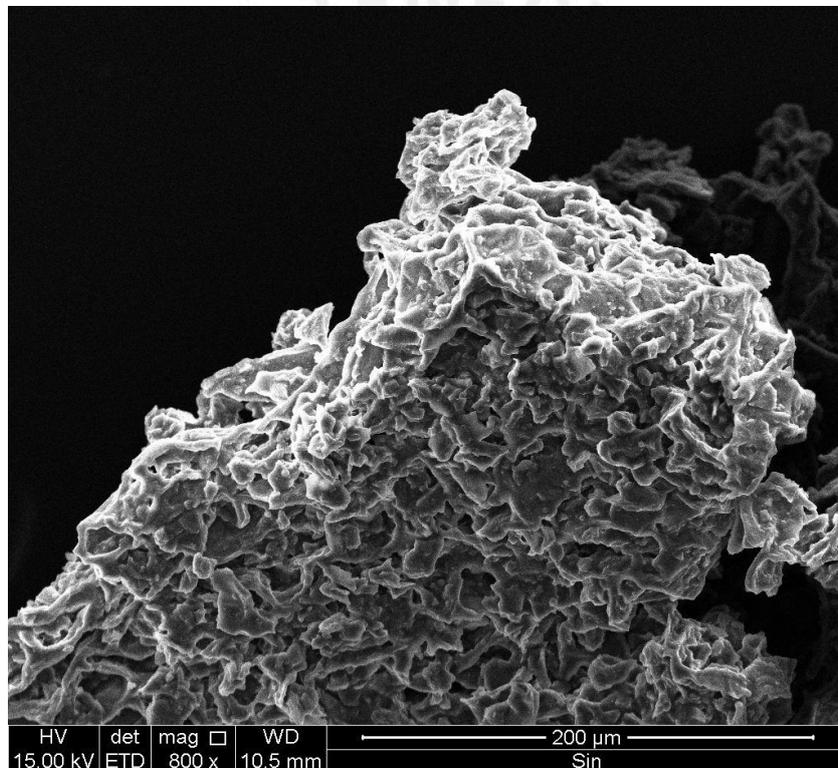


Figura 14 Microscopía de barrido electrónico de la borra de café sin pretratamiento.

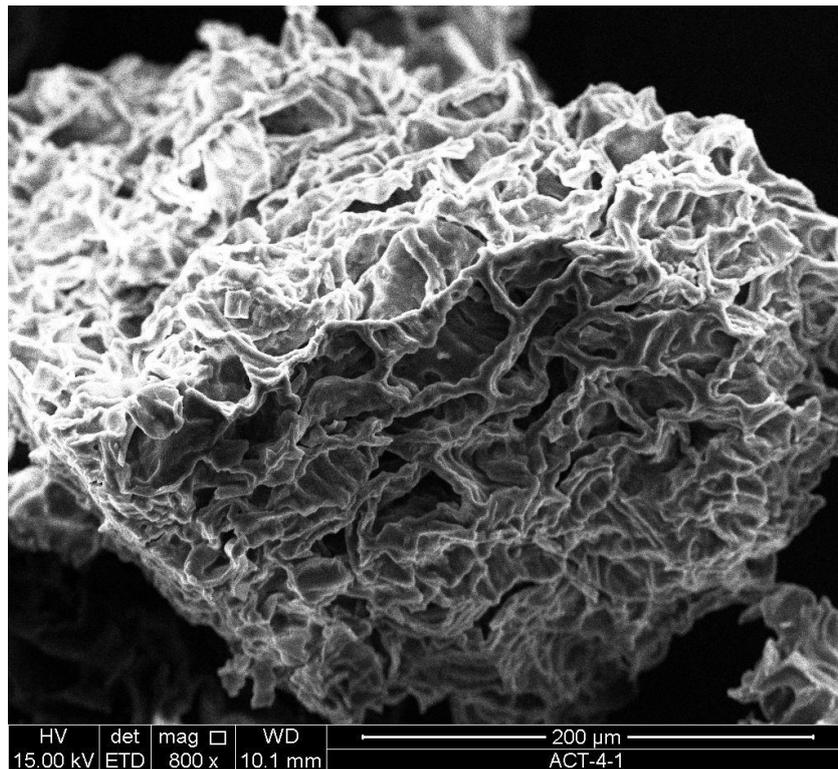


Figura 15 Microscopía de barrido electrónico de la borra de café pretratada con NaOH.

3.2.3. Humedad.

Se realizó el análisis de humedad de la borra de café y se encontró que la borra de café sin tratar presenta $55,5 \pm 1,5\%$ de humedad.

3.3. Determinación del rendimiento del pretratamiento de la borra de café

Se determinó el rendimiento del proceso de lavado de la borra de café con solución de hidróxido de sodio para diferentes granulometrías (Tabla 13). El mayor porcentaje de recuperación fue de 64,25% (rendimiento) a tamaño de grano mayor a 0,05mm.

Tabla 13 Rendimiento de proceso de pretratamiento de las muestras de BC a diferentes granulometrías.

Granulometría (diámetro de grano aproximado)	% Rendimiento	Tratamiento
> 0,5 mm	64,25	Básico – NaOH
0,5 mm - 0,355 mm	60,90	Básico – NaOH
< 0,355 mm	37,84	Básico – NaOH

Se observa en la tabla anterior que cuanto mayor es la granulometría hay menos pérdida durante el pretratamiento básico. Los resultados son esperados ya que las partículas más pequeñas quedan en suspensión en la solución y se pierden en cada lavado, por lo tanto, disminuye el rendimiento del proceso.

3.4. Estudio de adsorción

3.4.1. Efecto pH

Se realizaron pruebas de adsorción a diferentes valores de pH. Se consideró un rango de pH desde 3 hasta 6, ya que los valores de efluentes de la etapa de curtido reportados en la literatura indican que el pH se encuentra en ese rango de valores. Se realizaron todos los ensayos por triplicado, bajo las mismas condiciones para analizar la repetitividad del ensayo y un blanco para restarle la cantidad de cromo perdida durante el proceso.

Luego de realizar el ajuste lineal de los valores de la curva de calibración se obtuvo una buena correlación de los datos con un R^2 de 0,97. El gráfico y la información del ajuste realizado se pueden observar en la Figura 16 y Tabla 14.

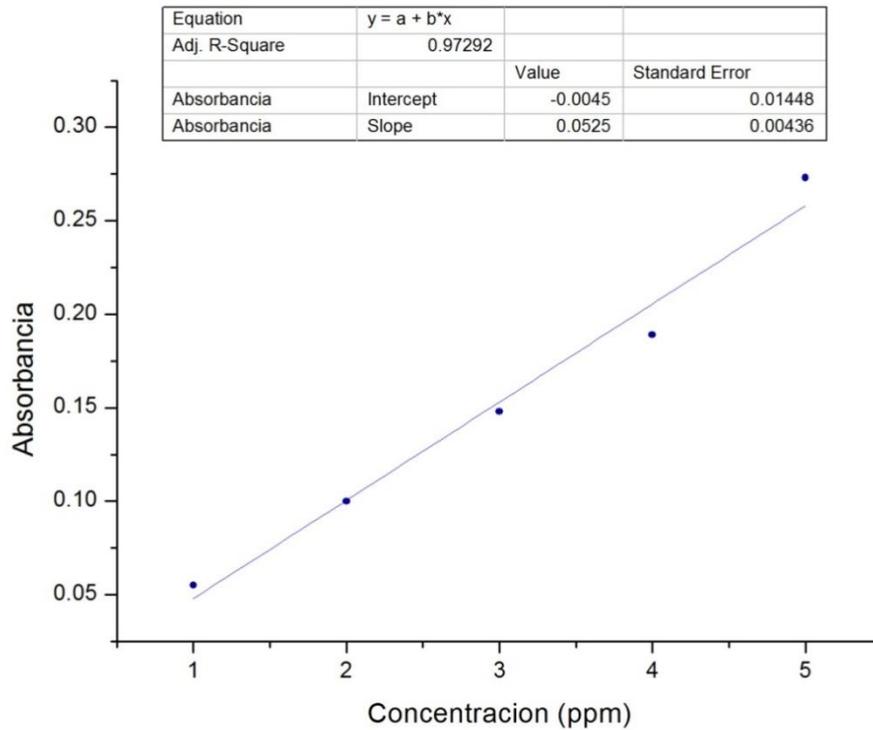


Figura 16 Curva de calibración-ejemplo con el resumen del ajuste lineal realizado.

Tabla 14 Información adicional del ajuste lineal de la curva de calibración realizado en OriginPro8.

Parameters

		Value	Standard Error
Absorbancia	Intercept	-0.0045	0.01448
	Slope	0.0525	0.00436

Statistics

	Absorbancia
Number of Points	5
Degrees of Freedom	3
Residual Sum of Squares	5.715E-4
Adj. R-Square	0.97292

Summary

	Intercept		Slope		Statistics
	Value	Error	Value	Error	Adj. R-Square
Absorbancia	-0.0045	0.01448	0.0525	0.00436	0.97292

En la Tabla 15 se observan las concentraciones antes del ajuste a cada pH luego de la dilución.

Tabla 15 Concentraciones posteriores al ajuste de pH (concentración de Cr antes del ajuste es 20ppm).

pH	[Cr] (ppm)
3	15,59
4	14,43
5	13,70
6	1,14

Los resultados luego del proceso de adsorción de cromo en una muestra preparada a partir de una solución de cromo estándar se pueden observar en la Tabla 16 donde también se indica los promedios de los resultados obtenidos con sus respectivas desviaciones estándar. Se puede observar que la mayor remoción ocurre a pH 5.

Tabla 16 Resultados obtenidos de los ensayos de adsorción a distintos valores de pH en una muestra con cromo preparada a partir de una solución estándar. Para cada muestra se promediaron los resultados de tres ensayos.

Muestra	[Cr] promedio – posterior al ajuste de pH y tratamiento con BC (ppm)	[Cr] promedio – posterior al ajuste de pH (ppm)	% remoción promedio – por tratamiento con BC	q _e promedio – posterior al ajuste con pH y tratamiento con BC (mg/g)
BC4-3-20-5	12,31 ± 0,13	15,59	21,03 ± 0,82	3,28 ± 0,13
BC4-4-20-5	6,42 ± 0,58	14,43	55,49 ± 3,99	8,01 ± 0,58
BC4-5-20-5	4,51 ± 0,43	13,70	67,08 ± 3,13	9,19 ± 0,43
BC4-6-20-5	0,82 ± 0,12	1,14	31,39 ± 9,52	0,40 ± 0,23

Se puede observar en la Figura 17 el coeficiente de adsorción y el porcentaje de remoción de cromo por la borra de café.

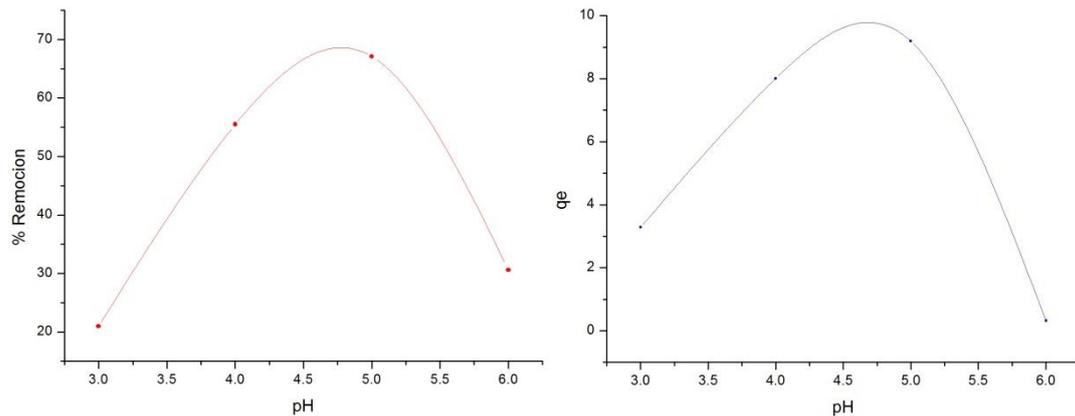


Figura 17 Estudio del comportamiento de la adsorción de cromo por borra de café a distintos pH en el % de remoción (izquierda) y para la capacidad de adsorción (derecha)

3.4.2. Efecto tiempo de contacto

A partir de los resultados anteriores se decidió realizar la adsorción a pH 5 y solución de cromo de 10 ppm ya que presentaba mejores resultados. Todos los ensayos fueron realizados por triplicado y bajo las mismas condiciones y un blanco señalados en la sección anterior (Tabla 17).

Tabla 17 Resultados contenido de cromo final, % de remoción y coeficiente de adsorción con respecto al tiempo de contacto

Tiempo (min)	[Cr] _{final} promedio (ppm)	q _e (mg/g)	% remoción
10	3,77	6,23	62,26
20	2,68	7,30	73,24
30	2,60	7,4	73,99
40	2,12	7,9	78,76
50	1,94	8,1	80,65
60	1,99	8,1	80,56
180	1,22	8,2	87,77
300	1,08	8,9	89,20
360	1,09	8,8	89,10
420	1,12	8,9	89,00

3.4.3. Efecto concentración de adsorbato

Luego de la adsorción de cromo a pH 5 y a distintos valores de concentración de cromo se presentan en la Tabla 18 los coeficientes de adsorción. Se observa mayor coeficiente de adsorción a 20 ppm.

Tabla 18 Resultados de prueba de adsorción de cromo por la borra de café a pH5 y distintos valores de concentración de adsorbato.

[Cr] previo al ajuste de pH (ppm)	q_e (mg/g)	$\log q_e$	C_e (ppm)	$\log C_e$	C_e/q_e (g_{BC}/L_{sol})
10	$5,41 \pm 0,95$	0,733	1,12	0,05	0,21
20	$9,19 \pm 0,55$	0,963	4,51	0,65	0,50
30	$7,38 \pm 0,43$	0,868	14,03	1,15	1,90
40	$6,13 \pm 0,06$	0,787	21,93	1,34	3,58

Debido a los resultados anteriores, se realizó la prueba del efecto en el coeficiente de adsorción con respecto a la concentración del adsorbato a dos concentraciones distintas 10 y 20 ppm (Figura 18). La prueba se realizó a un tiempo de contacto de 4 horas.

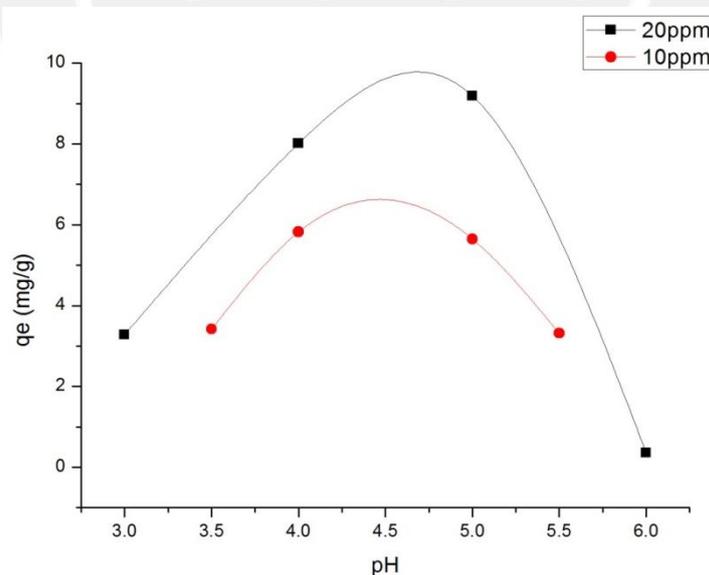


Figura 18 Efecto de la concentración del adsorbato en la capacidad de adsorción a distintos valores de pH.

3.4.4. Efecto tamaño de partícula

Se observa en la Tabla 19 que no hay mucha diferencia en la capacidad de adsorción al separar por tamaño de grano. Si se comparan los adsorbentes BC3, BC4, BC5 y BC6 los valores de capacidad de adsorción se encuentran alrededor de 8,5 mg/g.

Tabla 19 Capacidad de adsorción dependiendo del tamaño de grano del adsorbente BC. Condiciones de ensayo: pH 5 y [Cr] 10ppm.

Adsorbente	Ensayo	q_e (mg/g)	Detalles de pre-tratamiento
BC3	BC3-5-10	$8,51 \pm 0,11$	Lavado con agitación, NaOH, mezcla de granulometrías
BC4	BC4-5-10	$7,20 \pm 0,06$	Lavado con agitación, NaOH, granulometría $0,5\text{mm} > x > 0,355\text{mm}$
BC5	BC5-5-10	$8,50 \pm 0,08$	Lavado con agitación, NaOH, granulometría $x > 0,5\text{mm}$
BC6	BC6-5-10	$8,51 \pm 0,10$	Lavado con agitación, NaOH, granulometría $0,355\text{mm} > x$

Se realizó el ensayo de adsorción a distintos tamaños de grano de la borra de café (Figura 19) y se comparó, se observa que no hay mucha diferencia en cuanto a la capacidad de adsorción.

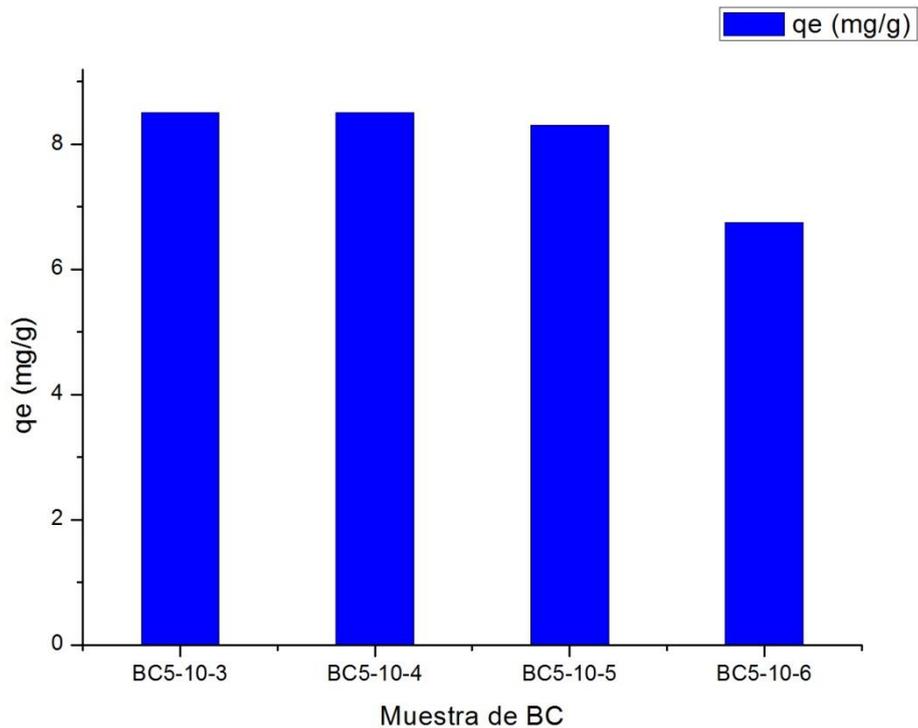


Figura 19 Comparación de coeficiente de adsorción de la borra de café a diferentes tamaños de grano. Condiciones de adsorción: pH5– 10ppm de cromo estándar.

3.5. Caracterización de una muestra real

Se determinó la concentración de cromo total en la muestra de los baños de curtido por adsorción atómica. Los datos de las concentraciones de cromo en cada muestreo se muestran en la siguiente Tabla 20.

Tabla 20 Concentración de cromo del efluente generado en el proceso de curtido de cuero de una industria local

Numero de muestra	Fecha de Muestreo	Concentración de cromo (ppm)	Tipo de Curtido
EFC01	22/11/2014	2226 ± 57,69	Curtido de piel de vaca.
EFC02	28/02/2015	2693 ± 69,01	Curtido de piel de chancho.

La concentración de cromo promedio en los efluentes del proceso de curtido es 2459,5 ppm, valor muy por encima del límite permitido. Se ajustó el pH del efluente para su posterior tratamiento con borra de café, el gasto registrado para un volumen de 300 mL de efluente se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21 Gasto de moles de NaOH para ajuste de pH de 300 mL de efluente del proceso de curtido.

pH	Moles de NaOH
5	0,0131
6	0,0188
7	0,0255

Luego del ajuste de pH se observó considerable formación de precipitado en la solución ajustada a pH 6 y pH 7, razón por la cual se filtró la solución. La cantidad de hidróxido de cromo recuperada se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22 Masa de hidróxido de cromo recuperada luego del ajuste de pH de una muestra de efluente real de 300mL

pH	Masa de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en gramos
6	0,4601
7	0,7632

Luego del ajuste y el tratamiento con borra de café, las concentraciones finales de cromo se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23 Concentración de cromo luego del ajuste de pH y tratamiento con borra de café.

pH	Concentración de cromo final (ppm)
6	158,77
7	13,73

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización

Se observaron algunas variaciones en la estructura de la borra de café antes y después del pretratamiento (Figura 11), lo que puede explicar el corrimiento de las señales o desaparición de ciertos grupos funcionales.

A 3400 cm^{-1} se observa un ligero desplazamiento de la señal, probablemente por la modificación del entorno en donde se encuentra el grupo $-\text{OH}$ o $-\text{NH}$ luego del tratamiento. A $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ se puede notar una ligera variación en la definición de la señal del carboxilo del grupo éster por la hidrólisis de este grupo luego del tratamiento con hidróxido. Además, hay una mejora en el área superficial de la borra de café (ver Figura 14 y Figura 15) luego del pretratamiento ya que se observa mayor profundidad en los poros. Por lo tanto, el pretratamiento es favorable desde el punto de vista de mayor número de posibles puntos de contacto al tener una mayor área superficial.

4.2. Pretratamiento

Se observa en la Tabla 12 que la borra de café tiene mayor coeficiente de adsorción cuando se lleva a cabo el pretratamiento con agitación, lo cual es un resultado esperado, ya que con agitación el contacto adsorbente – NaOH es de mayor probabilidad. Por lo tanto, es más efectiva la hidrólisis, se formarán mayor cantidad de grupos hidroxilo en la superficie del adsorbente, y mayor cantidad de posibles puntos de acomplejamiento del adsorbente con el cromo.

El adsorbente con mejor comportamiento es el BC3, el cual solo tiene lavados básicos. Esto se puede explicar si es que el uso ácido nítrico en el lavado destruye en cierta manera la estructura del adsorbato con un exceso de hidrólisis de su superficie o que, de alguna manera, ocurra la nitración de los sitios activos para la adsorción dentro del adsorbente, disminuyendo así los puntos de acomplejamiento en la superficie del adsorbente y, a su vez, la capacidad de adsorción.

4.3. Estudio de adsorción

4.3.1. Efecto pH

Se observó un porcentaje de remoción máximo de aproximadamente 70% a pH 5 (Figura 17, izquierda). Como se esperaba, no se observa una considerable remoción de cromo a pH bajos a pesar de que la especie predominante sea el Cr^{3+} (con mayor disponibilidad para una interacción electrostática con grupos donadores de electrones), ya que a este pH los grupos carboxílicos o grupos con átomos donadores de electrones (entre otros) de la borra de café se encuentran protonados, por lo tanto, menos disponibles para su interacción con el ion cromo del medio. A pH mayores que cinco tampoco se observa buena adsorción ya que la especiación del cromo no favorece a la formación de ningún catión que sea compatible con los grupos funcionales presentes en la borra de café. Se observa además que la máxima adsorción ocurre cerca a pH 4,7.

Por otro lado, se observa que a pesar que el porcentaje de adsorción sea menor a mayor acidez, la capacidad de adsorción de BC en el equilibrio (q_e) es menor a valores de pH altos, llegando a ser este valor casi nulo (Figura 17 derecha).

Es necesario considerar la variación en la concentración de cromo luego del ajuste de pH (ver Tabla 15). Se nota claramente la disminución de cromo conforme aumenta el pH de la solución, probablemente por la disminución de las especies de cromo solubles en medio acuoso conforme el pH aumenta y ocurre la formación (precipitación) de hidróxido de cromo.

En la Tabla 15 se observa que se logra remover de la solución el 94,3% de la concentración inicial de cromo al ajustar hasta pH 6 por la precipitación de hidróxido de cromo, con lo cual se puede considerar la posibilidad de recuperar el cromo antes del tratamiento con borra de café. De la misma manera, aunque en menor grado, es posible también considerar la posibilidad de recuperar el cromo ajustando el pH hasta 5, con un porcentaje de remoción de cromo de 31,5% por el ajuste de pH.

4.3.2. Efecto tiempo de contacto

Se observa claramente en la Figura 20 que se alcanza casi el 70% del coeficiente de adsorción en el equilibrio en los primeros 10 minutos y que a las 3 horas alcanza el

equilibrio. Se mantiene el equilibrio al llegar a un coeficiente de adsorción de 8,9 mg/g, por lo menos, hasta cumplir las 7 horas de contacto.

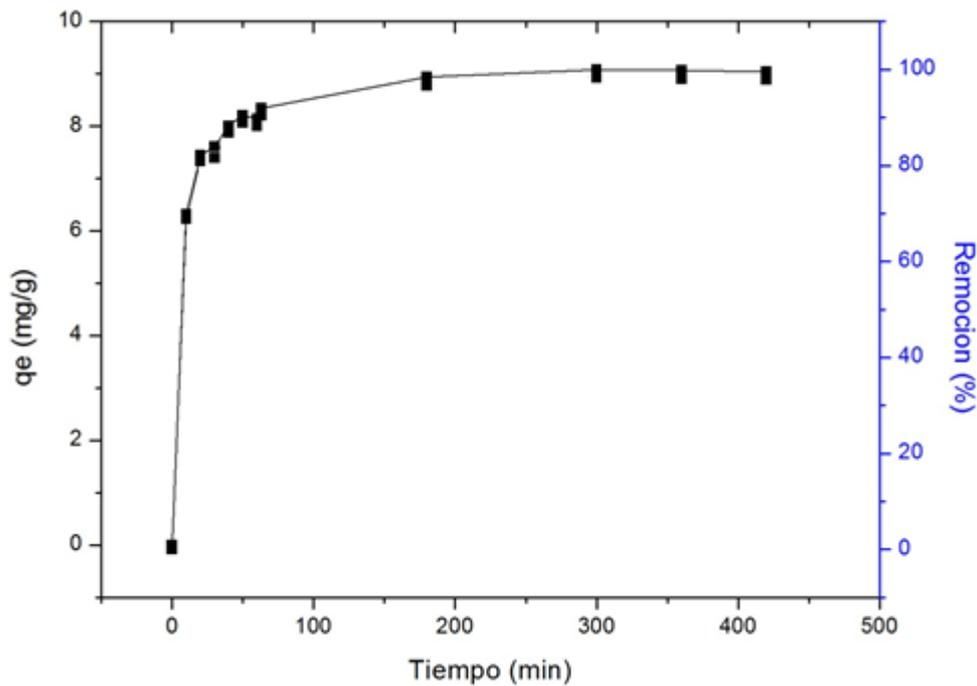


Figura 20 Curva cinética de adsorción a pH 5 y [Cr] 10 ppm (concentración posterior al ajuste de pH). Porcentaje de remoción de cromo en la solución con respecto a la cantidad máxima adsorbida.

Además, se nota en la Figura 20 que el 62,26% de cromo ha sido removido por la adsorción solo en los primeros diez minutos de contacto (Tabla 17).

4.3.3. Efecto concentración de adsorbato

Se probó el efecto de la concentración de cromo a 20 y 10 ppm y a distintos valores de pH. Se observa en la Figura 18 que hay cierta mejora en la capacidad de adsorción cuando la concentración del adsorbato es mayor sin importar el valor de pH. Luego se compararon los resultados de la prueba de adsorción a cuatro distintas concentraciones de cromo 10, 20, 30 y 40 ppm a pH 5. Se observa en la Figura 21 que la capacidad de adsorción no presenta una relación lineal con respecto a la concentración del analito.

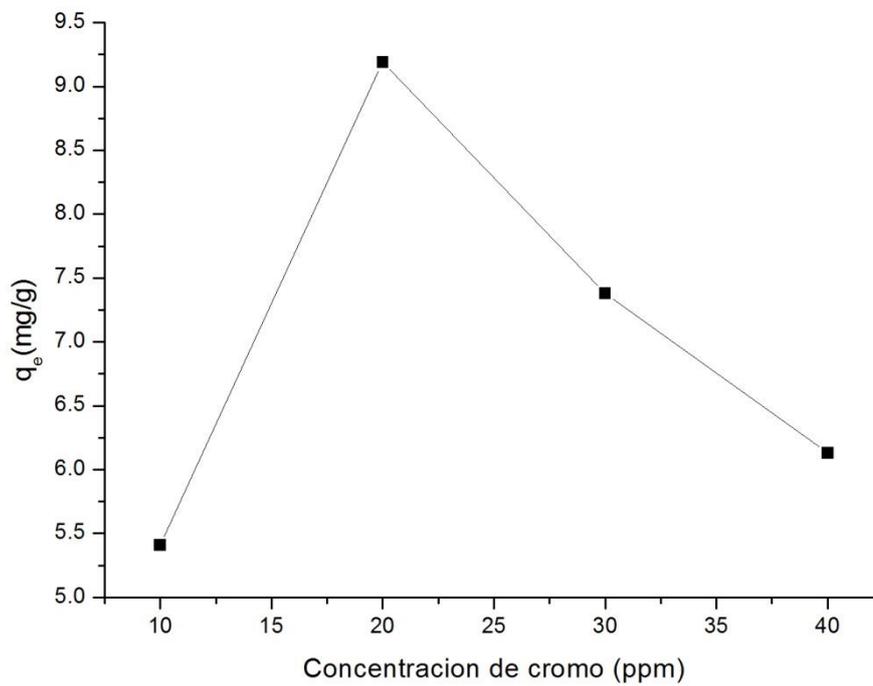


Figura 21 Efecto de la concentración en la capacidad de adsorción.

En las pruebas realizadas se observa la mayor capacidad de adsorción a 20 ppm y luego una disminución progresiva en la adsorción. Con los resultados obtenidos se realizó el ajuste a diferentes isotermas y se encontró una mayor correlación al ajustar los valores a la isoterma de Lagmuir (Figura 22).

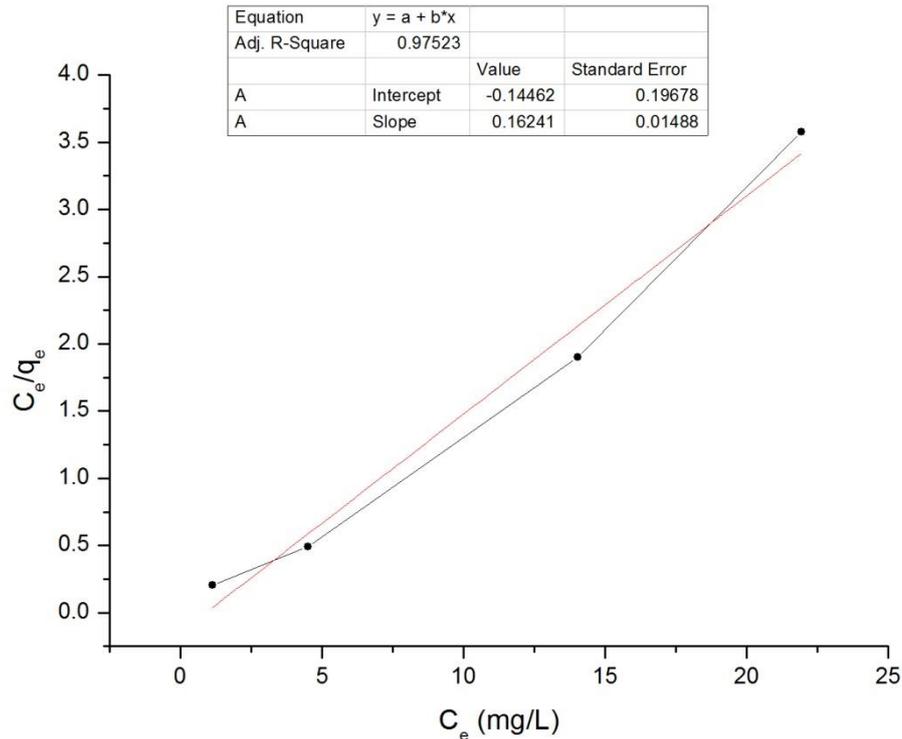


Figura 22 Ajuste isoterma Langmuir

Se observa un buen ajuste lineal con un R^2 de 0.97523, no se muestra el ajuste de la isoterma de Freundlich por tener un R^2 cercano de 0.0629.

4.3.4. Efecto tamaño de grano

Se realizó el estudio del efecto del tamaño de grano en la adsorción (Tabla 19) y se observa que al utilizar tamaño de grano mayor hay una ligera mejor capacidad de adsorción en BC5 y BC6 por igual (Figura 19).

Esto no es congruente con el factor que a menor tamaño, mayor área superficial y mayor adsorción. Sin embargo, esto también podría ocurrir si se considera que a menor tamaño de partícula se tuvo mayor dificultad en la manipulación de la borra de café y, por ende, mayor pérdida y menor contacto. Al mezclar la borra de café con la solución a tratar, la granulometría más pequeña (BC4) se quedaba en la superficie o adherida en el envase o tapa y no entraba en contacto con la solución.

4.3.5. Tratamiento de efluente real

Luego de realizar el ajuste de pH del efluente generado en la etapa de curtido del cromo se calculó el consumo de hidróxido de sodio por tonelada de efluente y el costo

relacionado (ver Tabla 24). También se observó que la remoción luego del proceso conjunto, ajuste a pH 6 y adsorción con borra de café, fue de 94,11%. Sin embargo, la remoción por ajuste de pH fue de 93,34% y de la borra de café, por lo tanto, solo del 0,77% (ver Tabla 25). Esto era de esperar, ya que según el estudio con efluente sintético resultó tener una adsorción muy baja de parte de la borra de café a ese pH.

Tabla 24 Gasto de hidróxido de sodio para el ajuste de pH por tonelada de efluente generado en la etapa de curtido, masa de recuperación de Cr y costo.

pH	Consumo de NaOH (kg/TN)	Costo de NaOH por tonelada de solvente (S/.)	Recuperación de Cr(OH) ₃ (kg)
5	1,74	16	-
6	2,5	23	1,533
7	3,4	31.3	2,54

Tabla 25 Remoción de cromo a pH 6 por ajuste y tratamiento con borra de café

Concentración de cromo luego de ajuste a pH 6 (ppm)	% de remoción por ajuste de pH	Concentración de cromo luego de ajuste de pH y tratamiento con borra de café (ppm)	% de remoción por ajuste de pH y tratamiento con borra de café (ppm)
179,3	93,34	158,77	94,11

También se realizó el tratamiento del efluente, pero sin ajuste de pH, directamente con el efluente. Sin embargo, no se observó remoción de cromo luego del tratamiento con borra de café a esas condiciones.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- ✓ Se determinó que el tratamiento de la borra de café que presenta mejor capacidad de adsorción es con medio básico utilizando solo una solución de NaOH y con agitación. La capacidad de adsorción del adsorbente tratado solo con NaOH es $8,51 (\pm 0,11)$ mg/g y con NaOH-HNO₃ es $8,30 (\pm 0,01)$ mg/g.
- ✓ Se obtuvo un porcentaje de recuperación de la borra de café de 64,25% luego del pretratamiento, siendo este el mejor obtenido es recomendable separar granulométricamente previo al pretratamiento para evitar mayor cantidad de pérdida de material.
- ✓ Para el tratamiento de remoción de cromo de una muestra sintética a partir de la borra de café se obtuvo, a pH 5, una concentración final de la solución de $4,51 (\pm 0,43)$ ppm y una máxima capacidad de adsorción de $9,19 (\pm 0,43)$ ppm.
- ✓ Al realizar el tratamiento a pH 6 se obtuvo la menor concentración de cromo en la solución final de $0,82 (\pm 0,23)$ ppm, donde se removió por precipitación el 94,3% del cromo total y luego se alcanzó una remoción de 95,9% utilizando borra de café. Se observa que la capacidad de adsorción de cromo por parte de la borra de café a este pH es solo $0,40 (\pm 0,23)$ mg/g, por lo tanto, se puede concluir que lo más adecuado para una mejor remoción de cromo se debe realizar la recuperación de cromo a pH 6 y luego de ajustar el pH a 5 realizar la adsorción de cromo a partir de la borra de café.
- ✓ Se analizó la concentración de cromo en un efluente proveniente del proceso de curtido en una curtiembre local y se determinó que la concentración promedio es de $2226 (\pm 57,69)$ ppm.
- ✓ Se realizó el tratamiento para remover el cromo presente en un efluente real y se obtuvo que para llegar a pH 5, teniendo en cuenta 1TN de efluente, se necesitaría 1,74 kg de hidróxido de sodio; para llegar a pH 6 se necesitaría 2,5 kg de hidróxido de sodio y 3,4 kg de hidróxido de sodio para alcanzar pH 7. De la cantidad de cromo removido se calculó que es posible recuperar 1,53 kg de hidróxido de cromo por tonelada de efluente tratado. Luego del ajuste de pH y

el tratamiento con borra de café, la concentración final de cromo a pH 6 fue 158,77 ppm y a pH 7 fue 13,73 ppm.

5.2. RECOMENDACIONES

- ✓ Se recomienda el estudio más detallado de remediación del efluente generado en el proceso de curtido teniendo en cuenta dos ajustes de pH, el primero a pH 7 para recuperar la mayor cantidad de cromo en forma de hidróxido, y luego en forma de sulfato para su posible uso como reactivo en el proceso de curtido, y el segundo ajuste a pH 5 para preparar la solución remanente para el proceso de adsorción con la borra de café.
- ✓ Se recomienda realizar un estudio del impacto ambiental (suelos, agua subterránea, flora) en las zonas aledañas a la planta de curtido, ya que mucho del efluente entra en contacto con el suelo y puede contaminar la tierra o puede haber contaminación indirecta por parte del personal hacia las afueras de la empresa.

6. BIBLIOGRAFÍA

Acosta-Rodríguez, I. y otros

2013 “Removal of hexavalent chromium from solutions and contaminated sites by different natural biomasses”. *Bioremediation – Active and Passive Approaches*. InTech, pp.209-216

Bertagnolli, C.; Carlos, M.; Guibal, E.

2014 “Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*”. *Chemical Engineering Journal*. Campinas: 2014, 237, pp.362-371.

Cassano, A.; Molinari, R.; Romano, M.; Drioli, E.

2001 “Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review”. *Journal of Membrane Science*. Cosenza: 2001, 181 (1), pp. 111-126.

De Martino, A. y otros

2013 “Sustainable Sorption Strategies for Removing Cr^{3+} from Tannery Process Wastewater”. *Chemosphere*. Portici 2013, 92, pp.1436–1441.

Demirbas, A.

2008 “Heavy Metal Adsorption onto Agro-Based Waste Materials: A Review”. *Journal of Hazardous Materials*. Turquía: 157, pp.220–229.

Environmental Protection Agency

1998 Toxicological review of hexavalent chromium. Washington DC.

Fahim, N. F.

2006 “Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from

sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*. Giza: 2006, B136, pp.303–309.

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations

2013 *World Statistical Compendium for Raw Hides and Skins, Leather and Leather Footwear 1993-2012*. Día de consulta:

http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Hides_Skins/Documents/COMPENDIUM2013.pdf

GGRH-Grupo de Gestión de Recursos Hídricos.

Procesos de adsorción. Universidad Jaume I de Castellón. Consulta: 14 de Julio 2015

<http://www.agua.uji.es/>

Gonçalves, V.; Andrade, A.; Cardoso, D.; Nobile, D.; Teixeira, T.; Caetano, J.

2012 “Highly improved chromium (III) uptake capacity in modified sugarcane bagasse using different chemical treatments”. *Quimica Nova*. Sao Paulo: 2012, 35 (8), pp.1606-1611.

Harlan, J.W.; Fearheller S.H.

1977 Chemistry of the crosslinking of collagen during tanning. *Advances in experimental medicine and biology*. Filadelfia: 1977, 86A, pp.425-400.

Harada, M.

1995 “Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution”. *Critical Review in Toxicology*. Japón: 1995, 25 (1), pp. 1–24.

Human Rights Watch (Organización)

2012 “*Toxic Tanneries: the health repercussion of Bagladesh’s Hazaribagh leather*”. Estados Unidos: Human Rights Watch.

Christmann, K.

International Max Planck Research Schools (IMPRS) Lecture Series 2012

Thermodynamics and Kinetics of Adsorption. . Freie Universität Berlin.

Inaba T; Kobayashi E.; Suwazono Y.; Uetani M.; Oishi M.; Nakagawa H.; Nogawa K.

2005 “Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease”. *Toxicology Letters*. Chiba, 2005, 159 (2), pp.192-201

Kim, M-S y otros.

2014 “Effectiveness of spent coffee grounds and its biochar on the amelioration of heavy metals-contaminated water and soil using chemical and biological assessments”. *Journal of Environmental Management*. Seúl: 2014, 146, pp.124–130.

Klug, M.; Gamboa, N.; Lorber, K.

2015 “Fluidized bed pyrolysis with coffee grounds – Overview and first results of the research for generation of renewable energy in Perú”. *European International Journal of Science and Technology*. Lima, 2015, 4 (3), pp.114-130.

Kondamudi, N. y otros.

2008 “Spent coffee grounds as a versatile source of green energy”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. Reno: 2008, 56, pp.11757–11760.

Kumral, E.

2007 *Speciation of chromium in waters via sol-gel preconcentration prior to atomic spectrometric determination*. Tesis para optar al grado de Maestría en Ciencias en química. Izmir: Izmir Institute of Technology. Escuela de Graduados de Ingeniería y Ciencias.

<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.427.3631&rep=rep1&t>

ype=pdf.

Lazo, J.C.; Navarro, A.; Sun-Kou, M.; Llanos, B.

2008 “Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol”. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. Lima, 2008, 74(1), pp.3-19.

Lofrano, G.; otros.

2013 “Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review”. *Science of the Total Environment*. Salerno: 2013, 461-462, pp.265–281.

Marin-Rangel, V.M.; Cortes-Martines, R.; Villanueva, R.A.C.; Garnica - Romo, M.G.

2012 "As(V) adsorption in an aqueous solution using chemical treated lemon residuos". *Food Science*. 2012, 71, pp.10-14.

Miretzky, P.; Cirelli, A. F.

2010 “Cr(VI) and Cr(III) Removal from Aqueous Solution by Raw and Modified Lignocellulosic Materials: A Review”. *Journal of Hazardous Materials*. Queretaro: 2010, 180, pp.1–19.

Mohan, D.; Pittman Jr., Ch.

2006 “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water”. *Journal of Hazardous Materials*. Mississippi: 2006, B137, pp.762-811.

Mwinyihija, M.

2010 “Main Pollutants and Environmental Impacts of Tanning Industry”. *Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry*. Nueva York: Springer Science+Business, pp17-35.

Negi, A.S.; Anand, S.C.

2004 *A Textbook of Physical Chemistry*. New Age International. Pp. 724-726

NMT-New Mexico Tech

Consulta: 25 de Junio 2015

<http://infohost.nmt.edu/~jaltig/Langmuir.pdf>

Nguyen, T.A.H.; otros

2013 “Applicability of Agricultural Waste and by-Products for Adsorptive Removal of Heavy Metals from Wastewater”. *Bioresource Technology*. Sydney, 2013, 148, pp.574–585.

Nriagu, J.; Pacyna, J.

1988 “Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals”. *Nature*. Ontario: 1988, 333, pp.134-139.

Renewable Bioproducts Institute.

Lignin Overview <http://www.ipst.gatech.edu/>.

Rey de Castro, A.

2013 *Recuperación de cromo (III) de efluentes de curtido para control ambiental y optimización del proceso productivo*. Tesis de Licenciatura en Ciencias con mención en Química. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de Ciencias e Ingeniería.

Rollinson, C.L.

1975 “The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten”. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press.

<https://books.google.com.pe/books?id=Bkr-BAAAQBAJ>

SOSHISHA

Minamata Disease Municipal Museum. Consulta: 25 de Julio 2014

www.soshisha.org

Shriver, D.F.; Atkins, P.W.

1994 *Inorganic Chemistry*. Volumen II. Oxford Press

Silverstein, R.; Webster, F.

2005 *Spectrometric Identification of Organic Compounds*

Sud, D.; otros

2008 “Agricultural Waste Material as Potential Adsorbent for Sequestering Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions - a Review”. *Bioresource Technology*. Longowal: 2008, 99, pp.6017–6027.

Tahir, S.; Naseem, R.

2007 “Removal of Cr(III) from Tannery Wastewater by Adsorption onto Bentonite Clay”. *Separation and Purification Technology*. Islamabad: 2007, 53, pp.312–321.

UNIDO

2011 *Introduction to treatment of tannery effluents*. Vienna

USDA – Departamento de Agricultura de Estados Unidos

Coffee: Markets and Trade. Consulta: 15 de Enero del 2015
<http://usda.mannlib.cornell.edu/usda/current/tropprod/tropprod-12-19-2014.pdf>

Utomo, H. D.; Hunter, K. A.

2006 “Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste waters”. *e-Journal Surface Science Nanotechnology*. Dunedin: 2006, 4, pp.504–506.

Vinodhini, V.; Das, N.

2010 “Packed Bed Column Studies on Cr (VI) Removal from Tannery Wastewater by Neem Sawdust”. *Desalination*. Tamil Nadu: 2010, 264, pp.9–14.

Wan Ngah, W.S.; Haafiah, M.A.K.M

2008 “Removal of heavy metal ions from wastewaer by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review”. Penang: 2008, 99, pp.3935-3948.

