

Universidad Católica de Santa María

**Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y
Biotecnológicas**

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



“EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE Cr (VI) USANDO RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE LA REGIÓN AREQUIPA (CASCARILLA DE ARROZ Y CHALA DE MAIZ)”

Tesis presentada por el bachiller:

Pacheco Portugal, Jonathan Daniel

Para optar el Título Profesional de:

Ingeniero Biotecnólogo

Asesor:

Dr. Jiménez Pacheco, Hugo Guillermo

Arequipa – Perú

2019

UNIVERSIDAD CATOLICA SANTA MARIA
Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas
y Biotecnológicas
Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica

Expediente N° 2018000038575

N° Trámite en Fac. 397-2018

Fecha Recep. Fac. 23-08-2018

FORMATO UNICO PARA TRAMITACIÓN DE TÍTULO PROFESIONAL

DE: **PACHECOPORTUGAL, Jonathan Daniel**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO BIOTECNOLOGO

"DISEÑO DE UN BIOFILTRO TIPO COLUMNA EMPLEANDO RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE INDUSTRIA TEXTIL Y CURTIEMBRE"

DICTAMINADORES: **Dr. Fredy Molina Rodríguez** 2) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**

DICTAMEN DE PLAN: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación, el Jurado Dictaminador del Plan de Tesis informa que, hechas las observaciones y subsanadas las correcciones, sugerimos que el título debe cambiar a: **"DISEÑO DE UN BIOFILTRO TIPO COLUMNA EMPLEANDO RESIDUOS AGROINDUSTRIALES (CASCARILLA DE ARROZ Y CHALA DE MAIZ) PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA DE CURTIDO DE CUEROS"**, después de lo cual consideramos se encuentra APTO para continuar con el trámite de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.

FIRMAS:

FECHA 06-09-18

ASESOR: **Dr. Hugo Jiménez Pacheco**

DICTAMEN ASESORÍA: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación como asesor del trabajo de investigación presentado por el recurrente, tengo a bien informar que se ha verificado el cumplimiento de los objetivos y redacción del informe con los resultados, discusión y conclusiones correspondientes por lo cual considero que se encuentra APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad

FIRMA

FECHA 07/08/2019

DICTAMINADORES BORRADOR DE TESIS:

- 1) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**
- 2) **Ing. Cifrido Zaravia Sánchez**
- 3) **Dr. Fredy Molina Rodríguez**

DICTAMEN FINAL: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, atendiendo a su designación como Dictaminadores del presente Borrador de Tesis sugiriendo se cambie el título a: **"EVALUACION DEL PROCESO DE BIOSORCION DE Cr (VI) USANDO RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE LA REGION AREQUIPA (CASCARILLA DE ARROZ Y CHALA DE MAIZ)"** y luego de hechas las observaciones y correcciones pertinentes, cumpliendo con las exigencias mínimas establecidas para un trabajo de investigación de Tesis profesional, por lo que consideramos APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.

FIRMA

FECHA 29/08/19

JURADOS: PRESIDENTE **ING. CINTHIA CORDOVA BARRIOS**
VOCAL **ING. CIFRIDO ZARAVIA SANCHEZ**
SECRETARIO **DR. FREDY MOLINA RODRIGUEZ**

FECHA

18/9/19

HORA

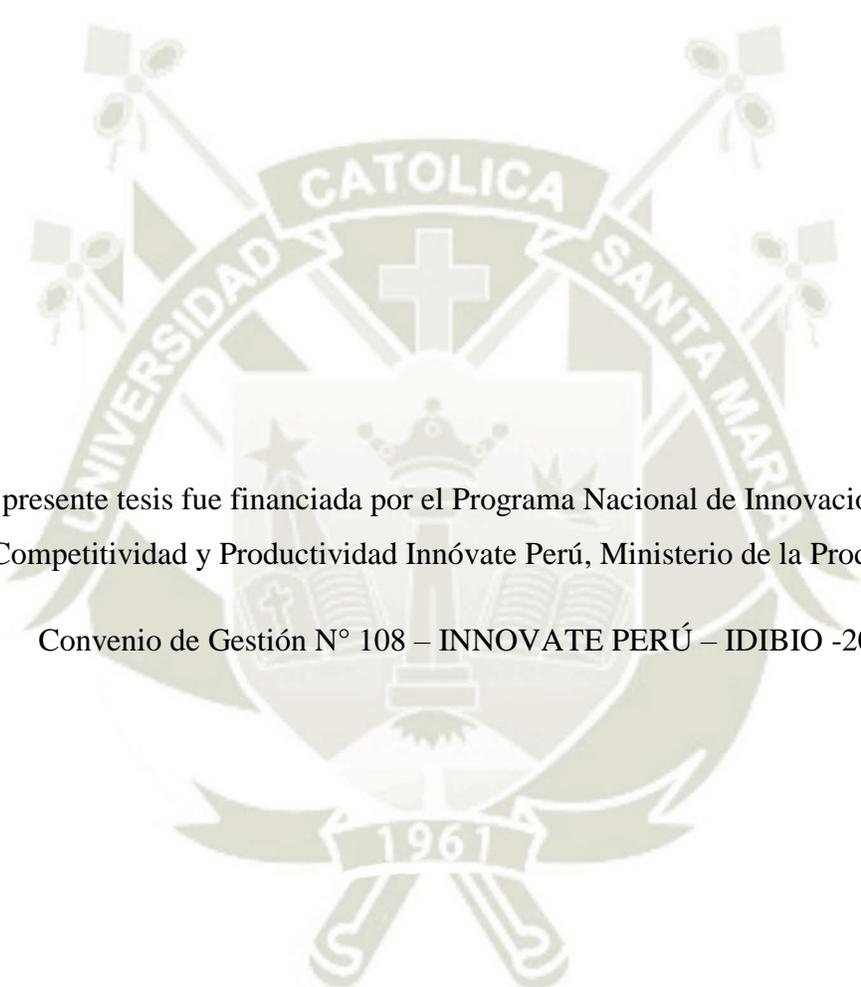
19.00

LOCAL

C-402

FIRMA DEL DECANO

FECHA

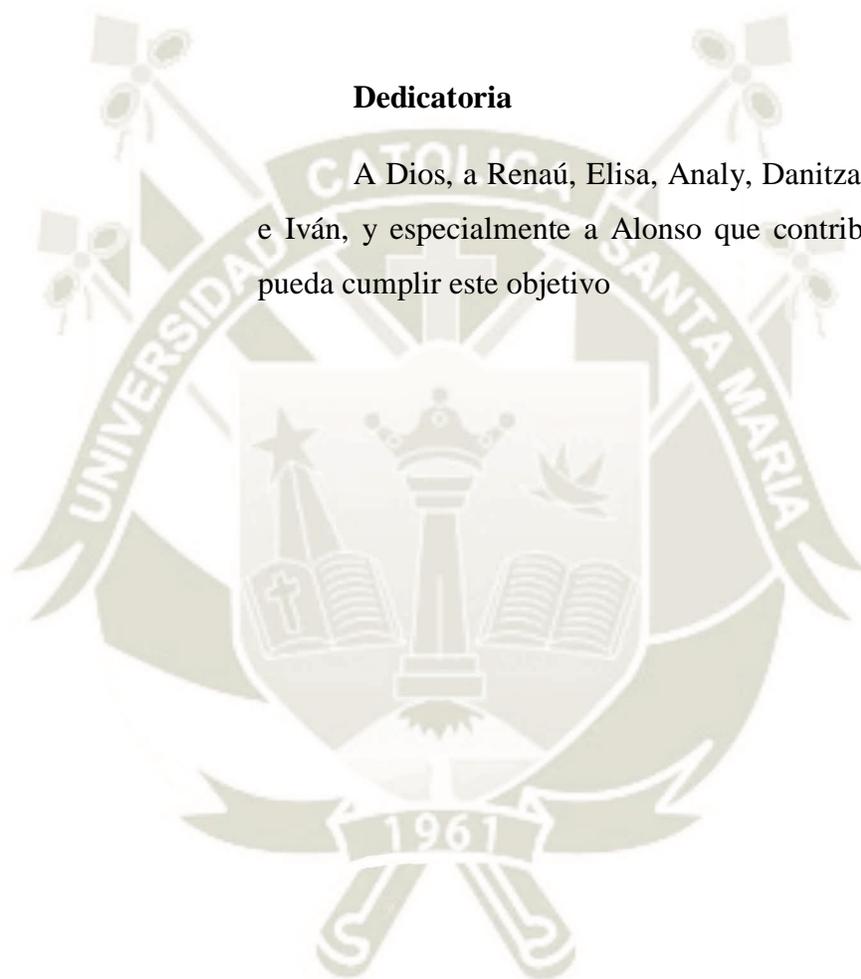


La presente tesis fue financiada por el Programa Nacional de Innovación para la
Competitividad y Productividad Innóvate Perú, Ministerio de la Producción

Convenio de Gestión N° 108 – INNOVATE PERÚ – IDIBIO -2018

Dedicatoria

A Dios, a Renaú, Elisa, Analy, Danitza, Noelia, Brianna e Iván, y especialmente a Alonso que contribuyeron a que yo pueda cumplir este objetivo



Agradecimientos

A Dios por ser quien me dio la vida y oportunidad de lograr este paso en mi vida, por ser guía y quien me levanta de cada caída, por estar siempre conmigo y no abandonarme en los momentos difíciles.

A mis padres Renaú y Analy por su gran apoyo incondicional en vida, sus consejos y enseñanzas que hicieron de mí una persona de valores y principios. Gracias a Danitza y a mis padres, su esfuerzo y sacrificio hicieron que llegara a este momento: Ser un profesional

A mis hermanas Noelia y Brianna que se convirtieron en mi mayor motivación para lograr este objetivo, quiero ser un ejemplo para ellas y cada paso que yo de en la vida ellas tendrán que dar dos más.

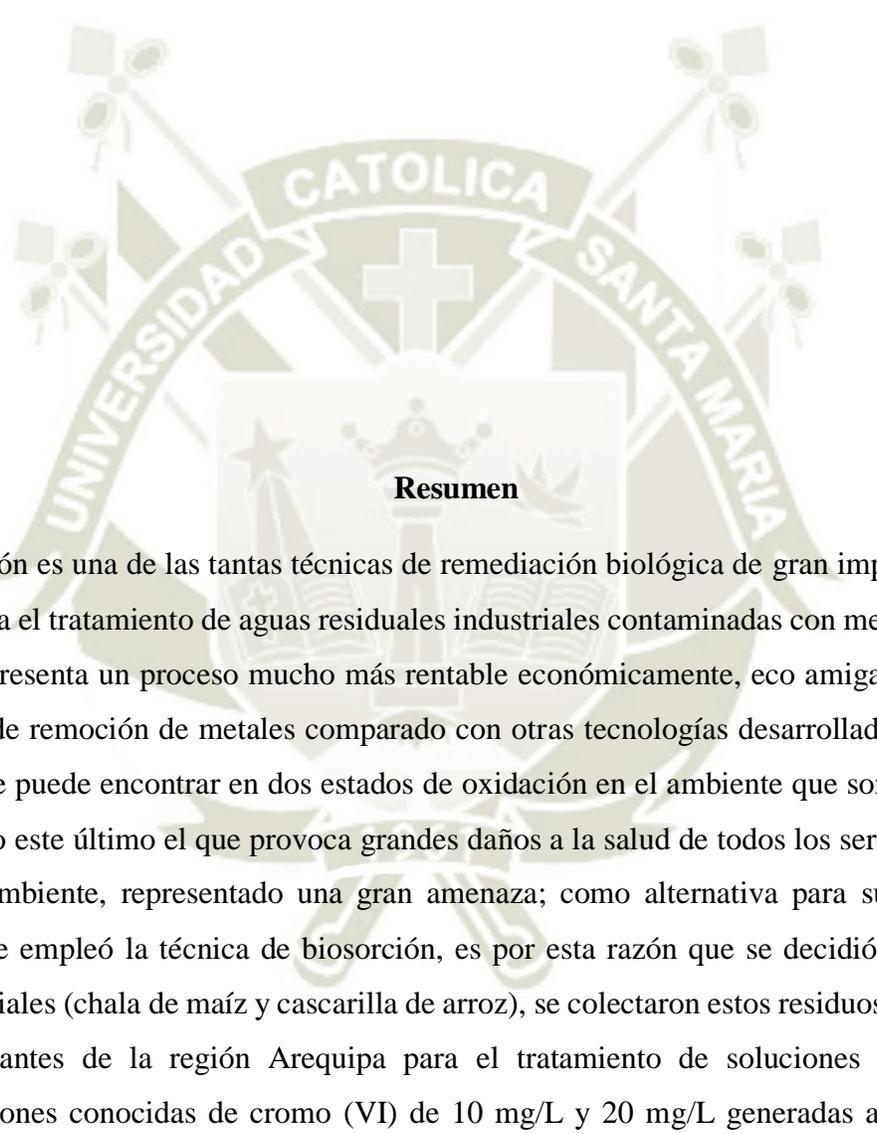
A Daniel que también es mi padre y le guardo cariño sé que, aunque no lo demuestre el está muy orgulloso por este logro.

A Elisa y Alonso son muy importantes en mi vida y cuya ausencia me marco, sé que ellos están juntos y disfrutando cada paso que doy en mi vida personal y profesional y algún día todos estaremos juntos.

A mis amigos de colegio especialmente a Juan José Figueroa Palomino y Víctor Cateriano Fonseca a los cuales considero mis hermanos

A mis grandes amigas que me ayudaron a lo largo de estos meses en todo momento, Betty Salazar y Susan Flores quiero agradecer especialmente la infinita paciencia hacia mi persona, gracias por todo maestras

Finalmente, a todos los integrantes del Instituto INNOVERGY y a todas las personas que han aportado de alguna manera para que yo pueda llegar hasta este momento. GRACIAS A TODOS.



Resumen

La biosorción es una de las tantas técnicas de remediación biológica de gran importancia en lo que respecta el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con metales pesados; además representa un proceso mucho más rentable económicamente, eco amigable y con alta capacidad de remoción de metales comparado con otras tecnologías desarrolladas hoy en día. El cromo se puede encontrar en dos estados de oxidación en el ambiente que son Cr (III) y Cr (VI), siendo este último el que provoca grandes daños a la salud de todos los seres vivos como al medio ambiente, representado una gran amenaza; como alternativa para su remediación biológica se empleó la técnica de biosorción, es por esta razón que se decidió usar residuos agroindustriales (chala de maíz y cascarilla de arroz), se colectaron estos residuos por ser de los más abundantes de la región Arequipa para el tratamiento de soluciones sintéticas con concentraciones conocidas de cromo (VI) de 10 mg/L y 20 mg/L generadas a partir de una solución madre (100 mg/L) de Dicromato de potasio utilizando la espectrometría UV/Vis como método principal para determinar la concentración final de cromo en todos los tratamientos. Los residuos agroindustriales recibieron un tratamiento de triturado con una molienda de cuchillas, posteriormente un tamizado (ASTM N° 16 y N° 40), finalmente un lavado para eliminación de contaminantes y secado durante 24 horas a 100 °C. Se fijó el pH de biosorción de cromo

determinándose el valor óptimo de 2 o menos, el tiempo de contacto se fijó en 30 minutos al obtenerse resultados similares por triplicado utilizando los residuos con un tamaño de partícula < 0.420 mm. A partir de lo anterior se elaboró una matriz donde se utilizó 4 variables: Concentración de biomasa (5 y 10 g/L), proporción de biomasa (0/100 – 25/75 – 50/50 – 75/25 y 100/0) tamaño de biomasa (> 1.19 mm, $1.19 - 0.420$ mm y < 0.420 mm) concentración de soluciones (10 y 20 mg/L). La optimización de la biosorción se logró con los siguientes parámetros, proporción de biomasa 75/25 (chala de maíz, cascarilla de arroz) solución de cromo con concentración de 10 mg/L con una concentración de biomasa a 10 mg/L y con un tamaño de partícula menor a 0.420 mm lográndose una biosorción superior al 95% de cromo (VI), el modelo cinético que mejor describe el proceso de biosorción fue el pseudo segundo orden. En cuanto a los resultados experimentales de isothermas lineales se correlaciona mejor con el modelo de Langmuir, en los ensayos del biofiltro se obtuvo una biosorción superior al 95 % para soluciones con concentraciones de 10 mg/L como para una concentración de 20 mg/L de cromo. La reducción de la turbidez se ve favorecida por los 3 componentes inorgánicos.

Palabras Clave: Biosorción, chala de maíz, cascarilla de arroz, cromo (VI)



Abstract

Biosorption is one of the many biological remediation techniques of great importance in the treatment of industrial wastewater contaminated with heavy metals; It also represents a much more economically profitable, eco-friendly process with high metal removal capacity compared to other technologies developed today. Chromium can be found in two oxidation states in the environment that are Cr (III) and Cr (VI), the latter being the one that causes great damage to the health of all living beings as well as the environment, representing a great threat; As an alternative for its biological remediation, the biosorption technique was used, it is for this reason that it was decided to use agro-industrial waste (corn husk and rice husk), these wastes were collected because they are the most abundant in the Arequipa region for treatment of synthetic solutions with known concentrations of chromium (VI) of 10 mg/L and 20 mg/L generated from a stock solution (100 mg/L) of potassium dichromate using UV/Vis spectrometry as the main method to determine final concentration of chromium in all treatments. Agroindustrial wastes received a crushing treatment with a grinding of blades, then a sieve (ASTM N° 16 and N° 40),

finally a wash for contaminant removal and drying for 24 hours at 100 °C. The chromium biosorption pH was set by determining the optimum value of 2 or less, the contact time was set at 30 minutes when similar results were obtained in triplicate using residues with a particle size < 0.420 mm. From the above, a matrix was developed where 4 variables were used: Biomass concentration (5 and 10 g/L), biomass ratio (0/100 - 25/75 - 50/50 - 75/25 and 100/0) biomass size (> 1.19 mm, 1.19 - 0.420 mm and < 0.420 mm) solution concentration (10 and 20 mg/L). Biosorption optimization was achieved with the following parameters, biomass ratio 75/25 (corn husk, rice husk) chromium solution with a concentration of 10 mg/L with a biomass concentration at 10 mg/L and with a particle size less than 0.420 mm achieving a biosorption greater than 95% chromium (VI), the kinetic model that best describes the biosorption process was the pseudo second order. As for the experimental results of linear isotherms, it is better correlated with the Langmuir model, in the biofilter tests a biosorption greater than 95% was obtained for solutions with concentrations of 10 mg/L and for a concentration of 20 mg/L of chrome. The turbidity reduction is favored by the 3 inorganic components.

Keywords: Biosorption, corn husk, rice husk, chromium (VI)

Introducción

La contaminación del agua nace del resultado de distintas actividades del ser humano siendo las principales fuentes de contaminación la industria, la agricultura y la eliminación de los residuos mineros. Los contaminantes son desechados al medio ambiente y estos alcanzan concentraciones por encima de los valores permitidos. Las fuentes hídricas son las de mayor riesgo de contaminación dada su alta velocidad de propagación. (1)

Hoy en día se han desarrollado muchas técnicas para el tratamiento de aguas residuales contaminadas en su mayoría por metales pesados, entre las que se encuentran la filtración, oxidación, reducción, precipitación entre otras, que en su mayoría son sumamente costosas y no se obtienen buenos resultados al finalizar dichos tratamientos, es así que se opta por técnicas menos costosas y más efectivas. La biosorción es poco usada para la remoción de metales pesados en el medio ambiente debido principalmente a la falta de desarrollo de tecnologías a gran escala que permitan su uso industrial. Con las ventajas comprobadas de esta técnica de remediación biológica surge la idea de ahondar en el tema y ver la factibilidad que se puede tener usando residuos agroindustriales, los cuales no son aprovechados en la actualidad (2)

Existen muchos tipos de biomasa que se usan para la biosorción y lo hacen enlazando o atrapando los contaminantes mediante distintos mecanismos, siendo estos materiales biodegradables por lo que ofrecen ventajas sobre los métodos tradicionales. Esto se ve reflejado en varias investigaciones usando la biomasa ya mencionada y remediando metales pesados como cadmio, cobre, zinc, entre otros los cuales son causantes de riesgos para la salud. (3)

Las ventajas de la biosorción son: Reducción de costos, capacidad de regeneración, el incremento de la remoción de metales pesados y la capacidad de recuperar el metal (4)

En el Perú existe gran variedad de residuos agroindustriales que pueden ser usados como biomasa, entre ellos los desechos que se originan de la siembra de maíz y arroz.

Para la realización de la técnica de biosorción existen bastantes procedimientos dependiendo del material que se use para el tratamiento y el metal que va a ser removido por lo que es importante escoger la mejor para la obtención de mejores resultados. (2)

De los contaminantes en mayor cantidad y críticos se ubica el cromo, el cual tiene efectos negativos en la salud en su estado de oxidación Cr (VI), el cual se acumula en el suelo y en los cuerpos de los organismos acuáticos, teniendo efectos negativos sobre el fitoplancton, el cual es fuente de producción de oxígeno. Las consecuencias en la salud humana son anemia, abortos, daño en los riñones, daños en el sistema nervioso, cáncer, daño en ADN, entre muchos otros pudiendo ser irreversibles. (3)

En la ciudad de Arequipa en el distrito de Cerro Colorado se ubican curtiembres formales e informales que generan a diario efluentes que no son tratados y son enviados al ambiente sin cuidado alguno, esto genero un interés por encontrar una solución a tal problema de una manera eficiente, de poco costo y sobre todo eco amigable

Para saber cómo tratar aguas residuales se suele utilizar aguas contaminadas de forma sintética, es decir elaboradas de una concentración stock conocida para determinar de una manera sencilla la concentración que se tendrá como inicial, y después de sucesivos tratamientos la concentración final, es decir la cantidad de metal remediado por la biomasa para posteriormente ser aplicado a efluentes reales a pequeña escala y ver la posibilidad de un escalamiento y presentarse como una opción viable para las empresas de curtido de cueros que deseen implementar una tecnología eco amigable y económica con mejores resultados a los que se tienen hoy en día. (2)

Cada día hay avances en cuanto a la biosorción de metales pesados y se espera que pronto las empresas e instituciones las tomen en cuenta y las desarrollen. Por el momento los pequeños trabajos de investigación como estos constituyen un grano de arena para poder tener un lugar libre de contaminación donde vivir tanto para nosotros como para las generaciones del futuro.

Expuestas estas razones y las ventajas ya mencionadas de la biosorción se evaluará y comparara la biosorción de Cr (VI) utilizando chala de maíz y cascarilla de arroz, los cuales son considerados desechos agroindustriales de nuestra región.

Abreviaturas

Cromo	: Cromo
Cr (III)	: Cromo trivalente
Cr (VI)	: Cromo hexavalente
ADN	: Acido desoxirribonucleico
mg	; Miligramos
mg/L	: Miligramos por litro (ppm)
g/L	: Gramos por litro
nm	: Nanómetros
μL	: Microlitros
mL	: Mililitros
μg	: Microgramos
μg/L	: Microgramos por litro (ppb)
eq	: Ecuación
DQO	: Demanda química de oxígeno
DBO5	: Demanda Bioquímica de oxígeno
Pb	: Plomo
Mg	: Manganeso
Br	: Boro
S	: Azufre

Índice

Dedicatoria	
Agradecimientos	
Resumen	
Abstract	
Introducción	
Capítulo I	1
Marco Teórico	1
1.1 Proceso convencional del curtido de cueros	1
1.1.1. Recepción de pieles y conservación	1
1.1.2. Remojo	1
1.1.3. Pelambre y encalado	1
1.1.4. Descarnado y dividido	2
1.1.5. Desencalado	2
1.1.6. Purga o Rendido	2
1.1.7. Piquelado	3
1.1.8. Desengrase	3
1.1.9. Curtido	3
1.1.10. Rebajado	4
1.1.11. Neutralizado	4
1.1.12. Recurtición	4
1.1.13. Teñido o tintura	5
1.1.14. Engrase	5
1.2. Contaminación del agua	5
1.2.1. Causas	7
1.2.2. Tipos de contaminación	7
1.2.2.1. Según el tipo de contaminante del agua	8
1.2.2.2. Fuentes de contaminación del agua	10
1.2.2.2.1. Fuentes puntuales	10
1.2.2.2.2. Fuentes no puntuales	10
1.2.3. Efectos	11
1.3. Metales pesados	11

1.4. Cromo	12
1.4.1. Fuentes de cromo en efluentes provenientes de la industria de curtido de cueros.	13
1.4.2. Toxicidad del cromo	13
1.5. Métodos para el tratamiento de efluentes provenientes del curtido de cueros	13
1.5.1. Métodos de tratamiento fisicoquímicos	14
1.5.2. Métodos de tratamiento biológico	14
1.5.3. Adsorción	14
1.5.3.1. La biosorción: “Una alternativa de solución”	15
1.5.3.2. Metales de interés en los procesos de biosorción	17
1.5.3.3. Biomateriales	18
1.5.3.4. Fundamentos fisicoquímicos en el proceso de biosorción	21
1.5.3.4.1. Efecto de la temperatura	22
1.5.3.4.2. Efecto de pH	22
1.5.3.4.3. Efecto del tamaño de partícula	22
1.5.3.4.4. Presencia de otros de iones	23
1.6. Residuos agroindustriales	23
1.6.1. Cascarilla de arroz	23
1.6.1.1. Usos de la cascarilla de arroz	24
1.6.1.2. Composición química	25
1.6.2. Chala de maíz	25
1.6.2.1. Descripción de la planta	25
1.7. Biofiltración	27
1.7.1. Aspectos técnicos	28
1.7.2. Los sistemas de filtración se pueden clasificar por:	28
1.7.3. Procesos donde se emplea la biofiltración	29
1.7.3.1. Filtro por goteo	29
1.7.3.2. Lodos activados	29
1.7.3.3. Reactor de lotes en secuencia	30
1.7.3.4. Fitorremediación	30
Capítulo II	32
2. Materiales y Métodos	32
Campo de investigación	32
Materiales	32

Insumos y Reactivos químicos	32
2.1. Metodología.....	33
2.1.1. Caracterización fisicoquímica del efluente proveniente de la industria de curtido de cueros.....	33
2.1.2. Caracterización de los residuos agroindustriales (casarilla de arroz y chala de maíz) 34	
2.1.2.1. Recolección y preparación de la biomasa.....	34
2.1.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por transmisión FTIR-MIR.....	34
2.1.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	35
2.1.3. Validación del método analítico para la determinación de Cr (VI) por espectrofotometría UV/VIS.	35
2.1.3.1. Linealidad.....	36
2.1.3.2. Precisión y Repetibilidad.....	36
2.1.3.3. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LQO)	37
2.1.3.4. Exactitud	37
2.1.4. Evaluación del efecto de pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y pretratamiento de residuos agroindustriales en la biosorción de Cr (VI).....	38
2.1.4.1. Efecto del pH.....	38
2.1.4.2. Tamaño de partícula y Tiempo de contacto.....	38
2.1.4.3. Efecto del pretratamiento de residuos agroindustriales.	39
2.1.4.4. Análisis estadístico	40
2.1.4.4.1. Diseño Experimental.....	40
2.1.4.4.2. Optimización de la biosorción.....	41
2.1.4.5. Estudio de la cinética de biosorción de cromo (VI)	41
2.1.4.6. Estudio de isotermas de biosorción para Cr (VI) por interacción con los residuos agroindustriales.	42
2.1.5. Evaluación de la biosorción de Cromo (VI) con los residuos agroindustriales dispuestos en una columna de filtración.	43
Capítulo III	44
3. Resultados y Discusión.....	44
3.1. Resultados	44
3.1.1. Recolección y caracterización fisicoquímica del efluente proveniente de la industria de curtido de cueros en el Parque Industrial Río Seco (PIRS).....	44
3.2. Caracterización de los residuos agroindustriales (casarilla de arroz y chala de maíz).....	46

3.2.1. Recolección y preparación de la biomasa.....	46
3.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por transmisión FTIR-MIR.....	47
3.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	49
3.3. Validación del método analítico para la determinación de Cromo (VI) por espectrofotometría UV/VIS.	52
3.3.1. Linealidad.....	52
3.3.2. Precisión y Repetibilidad.....	55
3.3.3. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ)	56
3.3.4. Exactitud	57
3.4. Evaluación del efecto de pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y pretratamiento de residuos agroindustriales en la biosorción de Cr (VI).	58
3.4.1. Efecto del pH.....	58
3.4.2. Tamaño de partícula y Tiempo de contacto.....	59
3.4.3. Efecto del pretratamiento de los residuos agroindustriales	63
3.4.4. Análisis Estadístico	65
3.4.4.1. Diseño experimental	65
3.4.5. Estudio de la cinética de biosorción de cromo (VI)	71
3.4.6. Estudio de isotermas de biosorción de Cr (VI) por interacción con los residuos agroindustriales	74
3.5. Evaluación de la biosorción de Cromo (VI) con los residuos agroindustriales dispuestos en una columna de filtración	80
Conclusiones	84
Recomendaciones	86
Bibliografía	87

Índice de Tablas

Tabla N° 1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de la captación de iones. ⁽⁴⁾	17
Tabla N° 2. Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados. ⁽⁴⁾ ...	20
Tabla N° 3. Clasificación y usos de los residuos agrícolas. ⁽⁴⁹⁾	23
Tabla N° 4. Composición Química de la cascarilla de arroz. ⁽⁵²⁾	25
Tabla N° 5. Composición nutricional de los granos de maíz, trigo y arroz. ⁽⁵⁴⁾	27
Tabla N° 6. Niveles de variables para el diseño factorial multinivel.	40
Tabla N° 7. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los efluentes de las industrias de curtido de cueros.	44
Tabla N° 8. Límites máximos permisibles de efluentes para aguas superficiales en Curtiembre según DS N° 003-2002-PRODUCE	45
Tabla N° 9. Lecturas de absorbancia de los estándares para la elaboración de la curva de calibración.	53
Tabla N° 10. Parámetros de linealidad.	54
Tabla N° 11. Resultados de los ensayos de precisión.	55
Tabla N° 12. Resultados de las lecturas de los blancos.	56
Tabla N° 13. Resultados de las lecturas para el porcentaje de recuperación.	57
Tabla N° 14. Datos para el cálculo de exactitud.	57
Tabla N° 15. Resultados a pH Neutro.	58
Tabla N° 16. Resultados a pH Ácido.	58
Tabla N° 17. Resultados pH Básico.	59
Tabla N° 18. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de remoción para los 4 ensayos.	60
Tabla N° 19. Tiempo de contacto para residuos previamente tratados ácido sulfúrico 0.1 N.	63
Tabla N° 20. Resultados de biosorción de Cr (VI) con cascarilla de arroz tratada con reactivo de Fenton.	65
Tabla N° 21. Análisis de Varianza para Remoción de cromo (VI).	66
Tabla N° 22. Valores óptimos por factor.	70
Tabla N° 23. Datos experimentales de la cinética de la biosorción para Cr (VI).	71
Tabla N° 24. Parámetros del modelo cinético para Cr (VI).	73

Tabla N° 25. Datos experimentales para isoterma de Cr(VI).	76
Tabla N° 26. Parámetros de isotermas para Cr (VI) a diferentes temperaturas.	79
Tabla N° 27. Resultados de concentración y remoción para los ensayos preliminares. ..	81
Tabla N° 28. Resultados de concentración y remoción Cr (VI) a 10 mg/L.	82
Tabla N° 29. Resultados de concentración y remoción Cr (VI) a 20 mg/L.	83



Índice de Figuras

Figura N° 1. Cascarilla de arroz (A) Chala de maíz (B)	46
Figura N° 2. Espectros FTIR- MIR para cascarilla de arroz (azul) y cascarilla de arroz + Cr (VI) (rojo).....	47
Figura N° 3. Espectros FTIR- MIR para chala de maíz (verde) y chala de maíz + Cr (VI) (rojo).	48
Figura N° 4. Superficie de cascarilla de arroz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) antes de la biosorción de cromo (VI).	49
Figura N° 5. Superficie de cascarilla de arroz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) después de la biosorción de cromo (VI).	50
Figura N° 6. Superficie de chala de maíz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) antes de la biosorción de cromo (VI).	51
Figura N° 7. Superficie de chala de maíz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) después de la biosorción de cromo (VI).	51
Figura N° 8. Barrido espectral de cromo (VI).	52
Figura N° 9. Curva de calibración.	54
Figura N° 10. Efecto del Tiempo de contacto y Tamaño de partícula.	61
Figura N° 11. Tiempo de contacto con los residuos agroindustriales tratados con ácido sulfúrico.	64
Figura N° 12. Diagrama de Pareto estandarizado para remoción.	67
Figura N° 13. Efectos principales para la remoción de cromo (VI).	68
Figura N° 14. Interacción para la remoción de cromo (VI).	69
Figura N° 15. Residuos para la remoción de cromo (VI).	70
Figura N° 16. Capacidad de biosorción para Cr (VI).	72
Figura N° 17. Modelo de pseudo primer orden.	73
Figura N° 18. Modelo de pseudo segundo orden.	74
Figura N° 19. Influencia en la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Cr (VI).	75
Figura N° 20. Influencia en la concentración del biosorbente en la biosorción de Cr (VI).	75
Figura N° 21. Modelo lineal de Langmuir a 20 °C.	77

Figura N° 22. Modelo lineal de Langmuir a 30 °C.	77
Figura N° 23. Modelo lineal de Langmuir a 40 °C.	77
Figura N° 24. Modelo lineal de Freundlich a 20 °C.	78
Figura N° 25. Modelo lineal de Freundlich a 30 °C.	78
Figura N° 26. Modelo lineal de Freundlich a 40 °C.	79
Figura N° 27. Diseño final de la columna de filtración conteniendo los residuos agroindustriales y los componentes inorgánicos.	82



Hipótesis.

Dado que diversas investigaciones han comprobado la capacidad biosorbente de distintos residuos agroindustriales para algunos metales pesados en efluentes contaminados, es posible que la cascarilla de arroz (*Oryza sativa*) y la chala de maíz (*Zea mayz*) tengan la capacidad de remover Cr (VI) de soluciones sintéticas con concentraciones conocidas.



Objetivos

Objetivo General

- Evaluar el proceso de biosorción de Cr (VI) usando residuos agroindustriales de la región Arequipa (cascarilla de arroz y chala de maíz)

Objetivos Específicos

1. Caracterizar fisicoquímicamente los efluentes provenientes de la industria de curtido de cueros.
2. Caracterizar los residuos agroindustriales (Cascarilla de arroz y chala de maíz)
3. Validar un método para la cuantificación de Cr (VI) por espectrofotometría UV/Vis
4. Evaluar el efecto del pH, tamaño de partícula y pretratamientos de los residuos agroindustriales en la biosorción de Cr (VI) en soluciones sintéticas.
5. Evaluar la biosorción de Cromo (VI) con los residuos agroindustriales dispuestos en una columna de filtración.

Variables e indicadores

	Variable	Indicador	Unidad
INDEPENDIENTES	Tamaño de partícula	Tamaño de los residuos agroindustriales procesados y tamizados	mm
	pH	Grado de acidez o alcalinidad óptimo para la biosorción	
	Proporción de residuos agroindustriales	Proporción de los residuos agroindustriales en mezcla (100/0 – 75/25 – 50/50 – 75/25 – 0/100)	g
DEPENDIENTES	Concentración inicial y final de Cr(VI)	Soluciones de dicromato de potasio a distintas concentraciones (10, 20 y 100 mg/L)	mg/L

Capítulo I

Marco Teórico

1.1 Proceso convencional del curtido de cueros

En la ciudad de Arequipa en el distrito de Cerro Colorado en el parque industrial de río seco las empresas de curtiembres tienen técnicas y procesos muy variados en la elaboración y producción de cueros. Los productos químicos y la cantidad de los mismos son variados de curtiembre a curtiembre, dificultando así el tratamiento de aguas residuales. A continuación, se describe un proceso convencional del curtido de cueros.

1.1.1. Recepción de pieles y conservación

Cuando el material (constituido en su mayoría por piel vacuna) no se puede procesar inmediatamente, este debe conservarse para evitar la putrefacción, esto se puede hacer con bactericidas o sal común, pasando por un proceso de selección para ser finalmente acopiadas hasta el ingreso como materia prima a la producción. (5-7)

1.1.2. Remojo

Es la primera operación de la fabricación teniendo como objetivo devolver a las pieles conservadas las cualidades de suavidad y flexibilidad que tenían, generalmente se realiza en 2 etapas sirve para eliminar restos de sangre, suciedad y bacterias, la materia prima pasa por un proceso de remojo con agentes desengrasantes, humectantes y bactericidas. En caso de las pieles saladas este proceso permite también eliminar la sal y rehidratar las fibras de la piel, dejándolas acondicionadas para la siguiente etapa. (5-7)

1.1.3. Pelambre y encalado

En esta etapa se retiran los pelos de la piel para obtener una superficie lisa y homogénea, utilizándose principalmente sulfuro de sodio (Na_2S) para este propósito. El pH se ajusta a 12 utilizando hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como agente encalante dado que el proceso necesita un medio básico para hidrolizar la

queratina del pelo y facilitar su remoción. En el proceso de calado se provoca una relajación de la estructura interfibrilar y de la epidermis, produciendo un hinchamiento de la piel, la cual se hidroliza permitiendo la penetración de productos en etapas posteriores, al final de esta etapa se produce un lavado exhaustivo para facilitar la manipulación de pieles. Los efluentes de pelambre representan un gran peligro para el ambiente y salud ocupacional debido a las altas concentraciones de iones sulfuro. En pH ácido estos pueden protonarse para producir sulfuro de hidrógeno (H_2S) es sumamente tóxico. Así mismo las proteínas ya degradadas aumentan la carga orgánica de los efluentes aumentando los valores de DQO y DBO_5 (5-7)

1.1.4. Descarnado y dividido

Es una operación mecánica, en esta parte del proceso se elimina el tejido subcutáneo, grasas o cualquier otro elemento indeseado usando cuchillas, dejando la piel preparada para ir recibiendo los productos siguientes. El dividido regula el grosor de las pieles y las separa en flor (parte externa) y descarnado (parte interna). (5-7)

1.1.5. Desencalado

En esta etapa se elimina la cal y los demás productos alcalinos al interior del cuero, para evitar interferencias en las etapas posteriores del proceso de curtido, para ello se reduce el pH a zonas neutras, se utiliza agua a una temperatura de 30 – 35 °C, sulfato de amonio, ácidos débiles y algún auxiliar tensoactivo blanqueante para la extracción de restos de agentes encalantes que se utilizaron previamente. Se produce también un deshinchamiento de la piel. (5-7)

1.1.6. Purga o Rendido

Proceso enzimático con agentes desengrasantes y humectantes que permiten un aflojamiento y ligera peptización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo limpia la piel del resto de proteínas, pelo y grasa de los procesos anteriores. El

objetivo de esta etapa es la eliminación de los componentes proteínicos no susceptibles de curtición. (5-7)

1.1.7. Piquelado

En esta etapa se acidifica la piel hasta un pH aproximado de 2.8 permitiendo las condiciones para que los agentes curtientes penetren debidamente en la estructura de la piel. Para dicha etapa se utiliza ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1.2% o también puede usarse ácido fórmico ($HCOOH$), así como también una cantidad cloruro de sodio ($NaCl$). La proporción entre ácido y cloruro debe ser la adecuada, pues un exceso de cualquiera de estos insumos afecta la calidad del cuero producido. Si el pH baja demasiado, la piel tendrá a hincharse irreversiblemente, pero si se usa demasiada sal, la piel se deshidratará y se producirán cueros planos y sin llenura. (7, 8)

1.1.8. Desengrase

Se realiza mediante el uso de agentes tensoactivos o tensoactivos mas disolventes en medio acuoso. Empleándose agua a 35 °C, con sal o sin sal dependiendo del pH de la piel. Esta operación al eliminar materia orgánica es un foco de contaminantes de los efluentes, pues requiere elevada cantidad de productos químicos, así como una gran cantidad de aguas residuales y carga salina. Ocasionando una elevada carga contaminante (6, 7)

1.1.9. Curtido

En este proceso se utilizan distintos agentes curtientes que penetran la estructura para estabilizar las fibras de colágeno. Se pueden utilizar agentes curtientes de origen mineral o vegetal, aunque mundialmente la industria del cuero utiliza las sales minerales a base de cromo como sulfato de cromo $Cr_2(SO_4)_3$, sulfato básico de cromo $Cr(OH)SO_4$, u oxido de cromo Cr_2O_3 que se hidrolizan en medio acuoso para producir distintas especies dependiendo del pH. Para mejorar la calidad se emplean agentes acomplejantes y para producir la fijación del cromo se usan sustancias básicas como el carbonato o bicarbonato de sodio, oxido de

magnesio y similares. Gracias a la estabilización del colágeno las fibras ya no se adhieren estrechamente entre sí, adquiriendo flexibilidad y mayor suavidad. Asimismo, se vuelve capaz de resistir temperaturas mayores a los 80 °C sin gelatinizarse o descomponerse. Se produce una carga contaminante importante debido a la cantidad de sal, sales y cromo tanto en baño residual de curtición como en lavados posteriores. (5-7)

1.1.10. Rebajado

Previamente se procede a un escurrido mecánico para reducir húmeda y estirar la piel. El rebajado es la operación mecánica que torna uniforme el grosor del cuero produciendo aserrín o viruta de cuero. Se realiza en máquinas denominadas rebajadoras. (5-7)

1.1.11. Neutralizado

El tiempo promedio que se deja el cuero en reposo después del curtido es de 24 horas, logrando en el cuero una mayor fijación de cromo, este se encuentra en medio ácido (pH= 3.0 – 4.0). Es necesaria la neutralización, para que los productos utilizados en las siguientes etapas penetren despacio y uniformemente el cuero. Esta etapa se inicia con un lavado al cuero ya rebajado por diferentes factores, es una preneutralización. Después de efectuar el lavado, el cuero rebajado se trata con sales alcalinas para continuar separando las sales neutras y preparar el cuero para las etapas siguientes: recurtido, teñido y engrase. (6, 7)

1.1.12. Recurtición.

La etapa de curtición al cromo no da a los cueros y pieles la calidad y características que el mercado exige, por lo que necesitan un proceso de recurtido. Este proceso se realiza empelando sintanes, extractos vegetales, resinas acrílicas, resinas mixtas, a base de melamina, aldehídos, proteínas e hidratos de carbono como rellenantes. Los efluentes provenientes de esta etapa contienen algunas sales, restos de productos recurtientes no fijados en la piel. El pH es ligeramente ácido. (6, 7)

1.1.13. Teñido o tintura

En esta etapa el objetivo es dar un color determinado al cuero. Se emplean colorantes sintéticos ácidos o básicos además se utiliza ácido fórmico y agua con 20 – 65 °C de temperatura. Además de colorantes se utilizan productos auxiliares (tensoactivos, dispersantes, amoniac) con el fin de mejorar la penetración e igualación de la tintura. Para mejorar la fijación del colorante se recurre a la disminución del pH empleando ácido fórmico. El grado de contaminación de las aguas residuales es variable en función del colorante no fijado, así como la carga de sales y el ácido fórmico residual. (5-7)

1.1.14. Engrase

Si el cuero se seca después del curtido se hace duro porque las fibras se han deshidratado y unido entre sí formando una sustancia compacta. A través del engrase se incorporan sustancias grasas en los espacios entre las fibras, donde son fijadas, para obtener así un cuero más suave y flexible. Se utilizan grasas sintéticas y naturales con agua a 65 °C. Este proceso exige un determinado control para obtener partidas uniformes. Los efluentes contienen restos de grasas no fijadas, tensoactivos, restos de algún alcohol, ácido fórmico y de fungicidas si se hubiesen empleado. (5-7)

1.2. Contaminación del agua

Al menos dos tercios de la superficie de la tierra están cubiertos por agua y menos de un tercio es tierra. A medida que la población continúa creciendo se ejerce una presión cada vez mayor sobre los océanos, ríos y otras aguas continentales. En cierto sentido nuestros recursos hídricos están siendo “exprimidos” por el día a día de la actividad humana, como consecuencia su calidad se reduce. Una mala calidad de agua significa contaminación del agua. La contaminación es un problema humano porque es un desarrollo reciente en la historia del planeta, antes de la revolución industrial del siglo XIX se vivía más en armonía con su entorno inmediato. A medida que la industrialización se extendió por el mundo, la contaminación se extendió con ella,

mientras que la población de la tierra era mucho más pequeña nadie creía que la contaminación representaría un problema serio, incluso alguna vez se creyó popularmente que los océanos eran demasiado grandes para contaminarse, Hoy con casi 8 mil millones de personas en el planeta, nos dimos cuenta que hay límites. La contaminación del agua es uno de los signos que los seres humanos hemos excedido los límites.(9, 10)

La contaminación del agua se origina cuando sustancias nocivas, como químicos, y productos de origen biológico son depositados en cuerpos de agua como lagos, ríos, océanos, etc. Ocurriendo 3 cosas, las sustancias se disuelven en el agua, quedan suspendidas o se depositan. Esto disminuye la calidad del agua, se constituye como una amenaza para la salud humana y un riesgo para el medio ambiente. La contaminación del agua puede darse por productos químicos introducidos en los cuerpos de agua como resultado de las actividades del ser humano, sin importar la cantidad de estos productos e independientemente del daño que estos puedan representar para la salud humana y el medio ambiente. Esto representa un desastre para los ecosistemas acuáticos y también para las aguas subterráneas dado que los contaminantes se filtran ocasionando que en nuestros hogares tengamos agua contaminadas que usamos en nuestras actividades diarias. (11, 12)

Los cuerpos de agua como los océanos lagos, ríos y otras aguas continentales pueden mitigar naturalmente una cierta cantidad de contaminación dispersándola inofensivamente. Si se vertiera una taza de tinta negra en un lago esta desaparecería rápidamente en el volumen de agua limpia del lago. La tinta aún se encontraría en el lago, pero en una concentración sumamente baja que no se podría ver. Con estos niveles tan bajos, los componentes químicos de la tinta probablemente no representarían ningún problema real. Sin embargo, si se vierte litros y litros de tinta negra en un lago cada poco segundos a través de una tubería el lago se volvería negro. Los componentes químicos de la tinta podrían tener un efecto negativo en la calidad del agua. Esto a su vez afectaría la salud de todas las plantas, animales y humanos cuyas vidas dependan del lago. Por lo tanto, la contaminación del agua depende de las cantidades: Que cantidad de contaminante se libera y que tan grande es el volumen del agua en donde se libera. Una

pequeña cantidad de un químico nocivo puede tener muy poco impacto si se derrama en el océano, pero el mismo químico tendría un impacto distinto si fuese en un lago o río, porque hay menos volumen de agua limpia para su mitigación. Un informe de las Naciones Unidas de 1969 definió la contaminación oceánica como: "La introducción por el hombre, directa o indirectamente, de sustancias o energía en el medio marino (incluidos los estuarios) que produce efectos nocivos tales como daños a los recursos vivos, riesgos para la salud humana, obstáculos a las actividades marinas, incluida la pesca, deterioro de la calidad para uso de agua de mar y reducción de comodidades". Afortunadamente, la Tierra es indulgente y el daño de la contaminación del agua a menudo es reversible.(9, 13)

1.2.1. Causas

Alrededor del 80 % de la contaminación de las aguas oceánicas llega desde la tierra. Toda actividad humana puede tener o tiene un efecto en la calidad de agua de nuestro entorno acuático. Cuando hay fertilización de campos por los agricultores, los químicos presentes en los fertilizantes son lavados gradualmente por la lluvia, aguas subterráneas o superficiales cercanas. Algunas veces las causas de contaminación son bastante sorprendentes. Los químicos que son liberados a la atmósfera pueden volver a caer en forma de lluvia, alcanzando mares, ríos y lagos ocasionando contaminación del agua, a eso le llamamos deposición atmosférica. Por otro lado las industrias favorecen la contaminación acuática mediante el uso de sustancias químicas tóxicas, la descarga de desechos industriales, etc. Las causas de contaminación son muy variadas y es una de las razones por lo que es un problema difícil de resolver.(9, 12)

1.2.2. Tipos de contaminación

Cuando hablamos de las fuentes hídricas de la Tierra, pensamos en enormes océanos, lagos y ríos. Las fuentes de agua como estas se llaman aguas superficiales. El nivel más sencillo de contaminación del agua afecta las aguas superficiales. Sin embargo, no toda el agua de la Tierra se encuentra sobre su superficie. Una gran cantidad de agua se encuentra en estructuras subterráneas conocidas como acuíferos, que no podemos ver. El agua almacenada bajo tierra

en los acuíferos se conoce como agua subterránea. Los acuíferos alimentan ríos y suministran gran parte del agua potable. Ellos también están susceptibles a la contaminación. Las aguas superficiales y subterráneas son los dos tipos de recursos hídricos que se ven afectados por la contaminación. En ocasiones, la contaminación que ingresa al medio ambiente en un lugar tiene un efecto a cientos o incluso miles de millas de distancia. Esto se conoce como contaminación transfronteriza. Un ejemplo es el traslado de desechos radiactivos en viajes a través del océano desde plantas en Inglaterra y Francia a países como Irlanda o Noruega.(1)

1.2.2.1. Según el tipo de contaminante del agua

A) **Químico:** Se origina cuando varios agentes químicos son las fuentes originarias de contaminación. Entre los contaminantes más comunes tenemos:

- El crudo, petróleo y derivados. Estos compuestos son menos densos que el agua y siempre se ubican en la superficie formando “producto libre”. Sin embargo, parte de estos compuestos se disuelven en agua e incluso en cantidades pequeñas pueden ser dañinos y, al mismo tiempo pueden permanecer imperceptibles a simple vista. (11)
- Fertilizantes: En pequeñas cantidades son útiles para la vida, una mayor concentración de nitratos y fosfatos en el agua son beneficiosos para las algas sin embargo son venenosas para la vida acuática y humana. Estos contaminantes son imperceptibles a la vista dado que no forman brillos ni colorean el agua. Lo que sí es notorio son sus efectos. (14)
- Disolventes clorados: Se depositan en el fondo del agua (son más densos que el agua) siendo bastantes persistentes y nocivos. Estos disolventes no pueden verse a simple vista, comparados con los productos derivados del petróleo los cuales se ven como brillos en la superficie del agua. (11)

- Disolventes del petróleo, otros disolventes y productos químicos orgánicos Como antibióticos y otros productos farmacéuticos. (11)
 - Perclorato: Las sales derivadas de perclorato que se usan en combustibles de cohetes y en muchas otras aplicaciones están asociadas a bases militares o sitios de construcción (cuando se emplean explosivos) Sin embargo estos contaminantes también pueden formarse de manera natural en zonas áridas (Chile, Texas o California) (11)
 - Trihalometanos Son generados como subproductos de la cloración del agua y puede contaminar las aguas subterráneas y aguas superficiales por medio de las líneas de alcantarilla o de las descargas con fuga.(15)
 - Metales y sus compuestos. Siendo los de mayor riesgo para la salud los de naturaleza organometálica, estos pueden originarse cuando compuestos orgánicos reaccionan con los metales presentes en el agua. Un ejemplo muy común es la contaminación por mercurio, arsénico y cromo. El agua al estar contaminada con compuestos organometálicos representa un mayor riesgo para la salud y en la vida acuática. (16)
 - Pesticidas, insecticidas y herbicidas: Abarcan una gran cantidad de sustancias químicas individuales que se depositan en los cuerpos de agua debido a la actividad agrícola. El insecticida DDT es un claro ejemplo típico de estos contaminantes. (11, 17)
- B) Radiológico:** cuando los materiales radioactivos son los causantes de la contaminación.(11)

C) Biológico: Se origina cuando diversos microorganismos (especies bacterianas, virus), algas que se producen en gran número se convierten en las causas de la contaminación. Este tipo de contaminación es originada por la descomposición de material orgánico, desechos de animales y la eliminación inadecuada de los desechos humanos. (11)

1.2.2.2. Fuentes de contaminación del agua

1.2.2.2.1. Fuentes puntuales.

Si la contaminación es originaria de un solo lugar como las tuberías de descarga provenientes de una industria se le conoce como contaminación puntual. Estas fuentes generalmente se encuentran reguladas a manera que el efecto se puede predecir y el impacto minimizar. Entre otros ejemplos de fuentes puntuales de contaminación tenemos los derrames de combustibles de camiones cisternas, las descargas de chimenea de fábrica o el vertido de aceite de automóvil por el desagüe. Cuando este tipo de contaminación ingresa en el medio ambiente el lugar que se ve más afectado es el área alrededor de la fuente.(11)

1.2.2.2.2. Fuentes no puntuales

Gran parte de la contaminación del agua no es originaria de una sola fuente, si no de varias y dispersas una de otra. Esto se conoce como contaminación no puntual. La mayor dificultad que representan este tipo de fuentes de contaminación es su difícil identificación y los contaminantes son llevados por descargas de agua y escorrentías. Las fuentes de contaminación no puntual por definición ingresan al ambiente por muchos lugares a la vez, involucrando una amplia gama de contaminantes, pero en cantidades menores comparadas con las fuentes puntuales.(8, 11)

1.2.3. Efectos

La contaminación del agua puede ocasionar variedad de enfermedades y serios problemas para la salud. Los efectos en la salud aparecen inmediatamente después de la exposición, en el caso del agua potable con una elevada cantidad de contaminantes. Caso contrario cuando la contaminación es en cantidades pequeñas los efectos pueden aparecer algún tiempo después de la exposición. Los efectos en la salud son variables y van desde una simple intoxicación y dolores de estómago a enfermedades crónicas o muerte súbita. (11)

1.3. Metales pesados

Los elementos metálicos se definen en base a sus propiedades físicas en estado sólido como: Elevada reflectividad, conductividad eléctrica, conductividad térmica. Propiedades mecánicas como fuerza y ductilidad. Desde el punto de vista de la toxicidad en base a sus propiedades estando en solución se define como “metal es un elemento que bajo condiciones biológicas reacciona perdiendo uno o más electrones para formar un catión” Los metaloides tienen propiedades semejantes a los metales y no metales, éstos son el arsénico, germanio, antimonio, selenio y telurio. Tanto los compuestos metálicos y metaloides presentan diferente estado de oxidación en agua, aire y suelo y presentan distintos grados de reactividad, carga iónica y solubilidad en agua.(18)

Al día no hoy no existe una definición rigurosa establecida por los científicos de que es un metal pesado, causando discusión y polémica. Una de las tantas definiciones se basa en la gravedad específica: Metal pesado es aquel con gravedad específica $> 5 \text{ g/cm}^3$, sin embargo, esta definición deja de ser útil cuando se estudian los efectos toxicológicos que algunos metales tienen cuando están en el ambiente o los seres vivos, otra definición adoptada es “grupo de metales o metaloides asociados a la contaminación y toxicidad potencial”. Al día de hoy la definición de metal pesado es considerada una errónea denominación debido a su definición contradictoria y poca base de coherencia científica. Un término que puede utilizarse es “metal tóxico” aunque para este término tampoco existe una exacta definición.

Los metales y los denominados metales pesados son elementos naturales que se depositan por toda la corteza de la tierra, no pueden ser degradados o destruidos. La mayor parte de la contaminación y exposición humana se debe a actividades antropogénicas como la minería y fundición. La corrosión del metal también es fuente de contaminación. Hay reportes donde la meteorización y erupciones volcánicas contribuyen a la contaminación por metales pesados. (18, 19)

Otra consideración de los metales pesados es la de elementos traza debido a presencia en concentraciones muy bajas (rango de $\mu\text{g/L}$ a menos de 10 mg/L) en distintas matrices ambientales. La biodisponibilidad se ve afectada por distintos factores físicos como pueden ser la temperatura, la asociación de fase, adsorción y el secuestro. También se ve influenciado por factores químicos que influyen en la especiación en el equilibrio termodinámico, la cinética de complejación etc. También desempeñan un papel importante los factores biológicos. (20, 21)

La toxicidad y carcinogenicidad inducida por metales pesados implican muchos factores mecanicistas, algunos de ellos no están claramente aclarados o entendidos. Sin embargo, se sabe que cada metal tiene características únicas y propiedades fisicoquímicas confiriéndoles mecanismos de acción toxicológicos específicos (20, 22)

1.4. Cromo

Elemento metálico que se encuentra de manera natural en rocas, animales, plantas y en el suelo, donde se suele combinar con otros elementos dando origen a varios compuestos.

El cromo tiene 3 formas principales y son cromo (0), cromo (III) y cromo (VI). Para mantener una buena salud son necesarias pequeñas partes de cromo (III). Se puede encontrar cromo en diversos productos de consumo como: madera tratada con dicromato de cobre, en los cueros curtidos con sulfato crómico, artículos de acero inoxidable. En el aire, suelo y agua también encontramos cromo después de ser liberado por industrias tales como industria de galvanoplastia, curtido de cuero, producción de textiles y en la

manufactura de productos en base a cromo. Puede ser liberado también al quemar gas natural, petróleo o carbón.(23)

1.4.1. Fuentes de cromo en efluentes provenientes de la industria de curtido de cueros.

Los efluentes de la industria de curtido de cueros tienen la característica de ser sumamente alcalinos con elevado contenido de sal siendo una de principales las sales de cromo.(24)

La producción actual de cuero utiliza menos del 70 % de cromo aplicado al cuero, el porcentaje restante se convierte en residuo. Este desecho de cromo fue generado en las etapas de curtido y recurtido. Las formas de cromo (III) y (VI) son asociadas a la industria de curtido de cueros.(25)

1.4.2. Toxicidad del cromo

El cromo se encuentra entre los 18 contaminantes principales del aire, ocupa el puesto 33 entre los tóxicos de aire urbano y es clasificado como el séptimo entre 20 sustancias peligrosas por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades.(26). De acuerdo a la Agencia Internacional para la Investigación sobre el cáncer el cromo es catalogado como el carcinógeno número 1 por lo que requiere un monitoreo constante en el ambiente.(27) En los seres humanos y animales encontramos como elemento traza. La ingesta o exposición por encima de los valores recomendados por largos periodos puede ocasionar en efectos negativos para la salud, incluyendo la irritación gastrointestinal, úlceras estomacales, pérdida de la vista e incluso insuficiencia renal.(27, 28)

1.5. Métodos para el tratamiento de efluentes provenientes del curtido de cueros.

El tratamiento de aguas residuales provenientes representa un completo desafío debido al pH o es muy ácido o alcalino, siendo una mezcla de materia biológica procedente de las pieles, productos químicos inorgánicos y una gran cantidad de contaminantes orgánicos. Los métodos de eliminación de cromo y materia orgánica son 2 fisicoquímicos y biológicos.(29)

1.5.1. Métodos de tratamiento fisicoquímicos

Entre los principales tenemos la precipitación, coagulación/floculación, adsorción filtros de membrana, intercambio iónico. Los métodos de eliminación de cromo y la materia orgánica son sencillos, pero tienen una limitación son sumamente caros (elevados costos de operación, mantenimiento y gran consumo de productos químicos). Otro inconveniente con estos métodos es la posible producción de productos secundarios como desechos sólidos que podrían contener cromo. Utilizando la precipitación tenemos una eliminación de cromo al 99 %, entre 85 – 90 % de DBO₅ y entre un 60 – 70 % de DQO.(30)

1.5.2. Métodos de tratamiento biológico

Hoy en día existe un gran interés en el desarrollo de nuevas tecnologías y métodos para la remediación o mitigación de desechos industriales. Los métodos biológicos son reconocidos como una posibilidad factible para la remediación de estos efluentes. Tenemos como métodos de tratamiento biológico a los filtros percoladores, lodos activados, reactores de secuencia por lotes y la fitorremediación.(31)

1.5.3. Adsorción

En el proceso de adsorción tenemos el enriquecimiento del adsorbato (gas o líquido) en la superficie de un adsorbente que debe quedar retenido este gas o este líquido, siendo la desorción el fenómeno inverso. La adsorción surge como resultado de la instauración y el desbalance de las fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida. Por lo tanto, cuando un sólido entra en contacto con un fluido sea líquido o gas, se produce una interacción entre sus campos de fuerza, debido a que el sólido busca la compensación atrayendo y reteniendo en su superficie moléculas, átomos o iones del gas o del líquido. Al comienzo del proceso de adsorción la atracción es mayor, ya que toda la superficie se encuentra disponible, conforme se va dando este fenómeno disminuye la superficie sólida y libre y decrece la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de

desorción hasta alcanzar el equilibrio. La adsorción comprende dos tipos de fuerzas: fuerzas físicas que pueden ser momentos dipolo, fuerzas de polarización, fuerzas de dispersión o interacciones repulsivas de corto alcance y las fuerzas químicas que son fuerzas de valencia derivadas de la redistribución de los electrones entre la superficie sólida y los iones adsorbidos. (32)

En el caso de la fisiosorción, el adsorbato se une a la superficie por fuerza de Van der Waals relativamente débil, la entalpia de adsorción esta entre los 10 y 20 kJ/mol, este es considerado un proceso reversible ya que la interacción disminuye con el aumento de la temperatura y la adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente y se lleva a cabo en monocapa o multicapa. La quimiosorción implica intercambiar o compartir electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, esta unión presenta verdaderos enlaces químicos y es más efectiva y más fuerte que la fisiosorción, su entalpia de adsorción se encuentra entre 40 y 400 kJ/mol y el incremento en la temperatura es favorable para este ya que es un proceso irreversible, este se da en puntos específicos y el adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor.(33, 34)

Todo proceso de adsorción se da en 3 etapas:

- Difusión externa: el adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido, venciendo la resistencia de la interfase solido-fluido.
- Difusión interna: debido a que la superficie externa tiende a ser menor al 1% del total, por ende, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido para finalmente producirse la tercera etapa.
- Adsorción: es el objetivo de la tercera etapa.(35)

1.5.3.1. La biosorción: “Una alternativa de solución”

Cuando se tratan grandes volúmenes de efluentes contaminados las resinas de intercambio iónico resultan extremadamente caras. Frente a este inconveniente el empleo de microorganismos o residuos orgánicos se presenta como una solución sumamente eficiente y poco costosa. Dado

que es bien sabido la alta capacidad para la retención de metales solubles y particulados, sobretodo en soluciones diluidas. Es por esto que la recuperación de metales pesados a través de la biosorción presenta ventajas con las técnicas convencionales ya mencionadas. (36)

La biosorción es un proceso fisicoquímico donde se ven involucrados procesos de adsorción y absorción de moléculas e iones. Esta alternativa poco convencional busca la remoción de metales pesados en aguas residuales provenientes de distintas industrias, utilizando como sorbente distintos materiales de origen biológico ya sea vivo o muerto como: algas, hongos, bacterias, desechos agrícolas y algunos biopolímeros. Todos estos materiales son de bajo costo y se encuentran disponibles en la naturaleza, la transformación de estos materiales a un biosorbente no es un proceso costoso.

Todo proceso de biosorción involucra una fase sólida (biomasa) y una fase líquida (agua) que contiene disuelta la sustancia de interés que será adsorbida en este caso en particular los iones de los metales pesados. Para tener éxito en un proceso de biosorción debe existir afinidad entre los grupos funcionales del contaminante y la biomasa ya que le primero debe ser atraído hacia este último y enlazado por diferentes mecanismos. El proceso de captación de metales puede ser catalogado de la siguiente manera (37)

- Bioacumulación: Adsorción de las especies metálicas mediante los mecanismos de acumulación al interior de las células de biomasa vivas.
- Biosorción: adsorción de los iones en la superficie de la célula. El fenómeno puede ocurrir por intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática.

Las ventajas y desventajas de ambos procesos pueden ser observados en la tabla N° 1.

Tabla N° 1. Ventajas y desventajas de los mecanismos de la captación de iones. ⁽⁴⁾

Biosorción	Bioacumulación
Proceso pasivo	Proceso activo
Biomasa sin vida	Biomasa con vida
Metales unidos a la superficie de la pared celular	Metales unidos a la superficie de la pared celular y acumulados en el interior de la célula
Proceso reversible	Proceso parcialmente reversible
No requiere nutrientes	Requiere nutrientes
Rápido	Lento
No es controlado por el metabolismo	Controlado por metabolismo
No se ve afectado por el proceso tóxico de los contaminantes	Se ve afectado por el proceso tóxico de los contaminantes
No hay crecimiento celular	Implica crecimiento celular
Alcanza concentraciones intermedias de equilibrio de los contaminantes	Alcanza muy bajas concentraciones de equilibrio con de los contaminantes
Posibilidad de recuperación y reúso de los contaminantes mediante un proceso de desorción	Los metales no pueden recuperarse
La biomasa puede regenerarse y emplearse en varios ciclos de biosorción	La biomasa no se puede recuperar

1.5.3.2. Metales de interés en los procesos de biosorción

La clasificación de los metales varía de acuerdo a su interés y su impacto ambiental en 4 distintas categorías:

- Pesados nocivos: constituido aproximadamente por 40 elementos, poseen elevado peso atómico (mayor a 44) y densidad específica superior 5 g/cm^3 excluyendo a los metales alcalinos.
- Estratégicos: Minerales que se involucran en la producción del acero.
- Preciosos: Los que se encuentran libres en la naturaleza, es decir sin otros elementos formando compuestos.
- Radionúclidos: Forma inestable de un elemento que libera radiación a medida que se va descomponiendo y se vuelve estable. Estos metales se encuentran en la naturaleza o pueden producirse en laboratorio. (38)

En la comunidad científica los que representan mayor interés son los metales pesados y los radionúclidos por ser considerados altamente tóxicos y tener consecuencias negativas para el medio ambiente y la salud humana. Estableciéndose un gran interés en la captación de aniones por medio de biomasa desde el punto de vista industrial y ecológico. Un ejemplo claro es la remoción de iones de cromo hexavalente en aguas residuales; Demostrándose mediante diversos estudios que el principal mecanismo de eliminación de Cr (VI) para distintos biomateriales es la oxido-reducción, convirtiendo el Cr (VI) a Cr (III). (39)

1.5.3.3. Biomateriales

Los biosorbentes son materiales que provienen de la flora microbiana, algas, plantas, biomasa residual, desechos agroindustriales o algunos biopolímeros: Los biomateriales son sometidos a tratamientos fisicoquímicos sencillos y de bajo costo para mejorar su capacidad de biosorción en los procesos de remoción de metales o recuperación de especies metálicas en solución.(40)

La calidad del biosorbente se encuentra ligada a la cantidad de sorbato pueda atraer y retener. Es por eso que la búsqueda de biomateriales de bajo costo y elevado potencial de adsorción es uno de los principales objetivos de la ciencia, razón por la cual se han realizado infinidad de trabajos evaluando la efectividad de biomazas microbiológicas, vegetal y animal. En la tabla N° 2 se ven algunos de los principales materiales utilizados en distintas investigaciones para la remoción de metales en medios acuosos. Se observa que todos estos biomateriales presentan ciertas características en su estructura (rigidez, porosidad, festividad, entre otras) y composición química (grupos funcionales o sitios activos para la unión con los iones metálicos) que permiten la formación de fuertes enlaces con los iones metálicos, además, determinan las posibles modificaciones químicas o físicas que se llevarían a cabo para aumentar el potencial de adsorción del biomaterial. La biosorción es un proceso que se empezó a implementar a principios de los años 90 con el fin de remover sustancias contaminantes de las aguas residuales provenientes del sector industrial; a lo largo de esos años, las investigaciones se han centrado principalmente en la utilización de la biomasa viva y/o muerta. Sin embargo, los resultados arrojados en la bibliografía muestran como mejor alternativa los materiales derivados de la biomasa muerta, por sus ventajas tanto económicas como de mantenimiento, se destaca que el uso de las biomazas muertas evita el suplemento de nutrientes y elimina el problema de la toxicidad, además, el proceso de adsorción no se ve interrumpido por la muerte de la biomasa debido a las altas concentraciones de los contaminantes en el interior de las mismas. Además, las biomazas vivas, pueden presentar una variedad más amplia de mecanismos para la acumulación de metales. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. (41, 42)

Tabla N° 2. Materiales biosorbentes usados para la adsorción de metales pesados. ⁽⁴⁾

Tipos de Adsorbente	Biosorbente
Organismos vivos	<i>Penicillium</i> <i>Aspergillus Rizopus</i> <i>Paecilomyces</i>
Biomasa	Cáscara de tamarindo Cáscara de naranja Cascara y semilla de manzana Cebada (<i>Hordecum vulgare</i>)
Biomasa	Bentonita – Quitosano Quitosano Epiclorhidrinatrifosfato
Carbones Activados	Carbón activado a partir de <i>Escherichia coli</i> y carbón activado a partir de <i>Arthrobacter viscous</i> . Carbón activado a partir de cascara de coco.
Modificación Química	Biomasa reticulada con glutaraldehído Biomasa reticulada con cloruro de calcio Biomasa modificada con ácido cítrico
Otros materiales	Arena Zeolita Cenizas volantes

1.5.3.4. Fundamentos fisicoquímicos en el proceso de biosorción

La extracción de metales mediante biomasa residual se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, los cuales presentan gran afinidad por los iones metálicos, facilitando su captación. Cabe distinguir tres clases de adsorción según el tipo de atracción que se dé entre el soluto y el adsorbente. Si la adsorción se da por el intercambio iónico en el cual, los iones de una sustancia de interés se concentran en una superficie del material adsorbente como resultado de la atracción electrostática entre ambos, se dice que la adsorción es de tipo eléctrico. Sin embargo, si la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase, se dice que la adsorción es debido a las fuerzas de Van der Waals o también llamada fisisorción. Dicho sea de paso, si el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente, se puede decir que la adsorción tiene naturaleza química. Cabe resaltar que, en la fisisorción, la especie adsorbida conserva su naturaleza química, mientras que, durante la quimisorción, la especie adsorbida sufre una transformación dando lugar a una especie distinta. (43, 44)

El proceso de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos. (45, 46)

Como se puede ver en el caso del pH y el tamaño de partícula, estos factores son de los que más influencia tienen al desarrollar un proceso de adsorción usando biomasa y en todos los casos en los que se trabaja con materia orgánica, pero existen otros factores determinantes también como la temperatura, velocidad de agitación, entre otros.

1.5.3.4.1. Efecto de la temperatura

Un aumento elevado de la temperatura puede causar un cambio en la textura del sorbente y un deterioro del material que desembocan en una pérdida de capacidad de sorción.

1.5.3.4.2. Efecto de pH

El pH de la solución acuosa es un importante parámetro que controla los procesos de adsorción de metales en diferentes adsorbentes, debido al hecho, de que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. La adsorción de iones metálicos depende tanto de la naturaleza de la superficie adsorbente como de la distribución de las especies químicas del metal en la solución acuosa. El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4 - 5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1 - 5 y 4.

1.5.3.4.3. Efecto del tamaño de partícula

La adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas, sobre las paredes de los poros en puntos específicos. La cantidad de adsorbato (solute) que se puede adsorber es directamente proporcional al volumen, y es bien conocido que este volumen es directamente proporcional al área externa y también que una partícula pequeña tiene mayor área superficial, o sea mayor área de la superficie interna por su cantidad de poros por unidad de masa, es por ello que en muchos trabajos de investigación sobre adsorción se prefiere trabajar con un rango en micras para el tamaño de partícula. (47)

1.5.3.4.4. Presencia de otros de iones

La presencia de iones en la disolución hace que estos puedan competir con el metal en el interés de las zonas de sorción. (48)

1.6. Residuos agroindustriales

1.6.1. Cascarilla de arroz

La cáscara de arroz, también denominada "pajilla", se obtiene del proceso de pilado, en el cual la cáscara se separa haciendo pasar el arroz en cáscara entre rodillos de jebe, luego de una operación previa de limpieza. Fracción o fracciones de un cultivo que no constituyen la cosecha propiamente dicha y aquella parte de la cosecha que no cumple con los requisitos de calidad mínima para ser comercializada como tal. De forma similar, los restos de poda de los cultivos leñosos deben ser considerados asimismo residuos agrícolas estrictos. Los desechos pueden ser definidos como subproductos (de la agricultura, forestales, procesos industriales e incluso domésticos), que esencialmente no tienen nada que ver con la construcción, pero que, con tratamiento y procesamiento especial, o unidos con otros materiales, puede sustituir económicamente, o incluso mejorar la calidad de los materiales de construcción convencionales. (49)

Tabla N° 3. Clasificación y usos de los residuos agrícolas. (49)

Actividad que lo genera		Tipo de Residuo	Usos
Agrícola	Cultivos leñosos Cultivos herbáceos	Ramas, restos de podas. Tallos, paja, cascarilla	Combustibles Fertilizantes Alimentación animal
Forestal	Tratamientos silvícolas Cortas maderables	Copa Ramas Matorral Hojas	Combustibles
Industria Agroalimentaria y Forestal	Aserraderos Papeleras Azucareras Mataderos Conservas	Serrín Virutas Cortezas Melazas Bagazos	Combustibles Alimentación animal Materias primas

En las industrias arroceras el residuo básico de esta industria es la cascarilla de arroz, que puede ser utilizada como combustible o como sustrato de cultivo, sola o mezclada con otros sustratos.

1.6.1.1. Usos de la cascarilla de arroz

El peso y volumen de la cáscara de arroz ocasionan elevados costos de almacenamiento y transporte para la industria, además por ser poco digestible su uso en la elaboración de alimentos concentrados para animales es restringido. El contenido de humedad de la cáscara de arroz cuando sale del descascarador varía entre el 5% al 40% después de haber estado a la intemperie (en época no lluviosa por sus características químicas presenta un 10% de humedad). (50)

Entre sus ventajas como material de construcción se pueden mencionar:

- Alto contenido de cenizas (materia sólida no combustible por kg del material \pm 20%).
- Elevado contenido de sílice de las cenizas (90%).
- Estructura física de la sílice (estructura alveolar de gran superficie específica).
- Disponibilidad a lo largo del año.
- Retención de humedad.
- Material liviano.

El cultivo del arroz y su beneficio genera un residuo denominado cascarilla, de este tan solo un 5% se está aprovechando (limpieza de los campos, combustión a campo, disposición del material en rellenos), conduciendo a un problema de carácter ambiental. La cascarilla de arroz genera un gran volumen de cenizas, RHA, del inglés Rice Husk Ash, que tiene una elevada proporción de sílice. Se estima que por cada tonelada de arroz se generan 200 kg de cascarilla y de ésta se pueden producir 40 kg de cenizas con un contenido del orden del 90% en sílice. (50)

1.6.1.2. Composición química

Es un tejido vegetal constituido por celulosa ($\pm 40\%$) y sílice, presenta un alto contenido de dióxido de silicio (SiO_2), al fundirse con otros óxidos metálicos genera diferentes variedades de vidrio y se utiliza en la fabricación de cementos y materiales cerámicos. Entre los porcentajes más significativos de la cáscara de arroz se encuentran las cenizas, tiene un elevado contenido de materia volátil en comparación con los carbones. (51)

La composición química de la cascarilla de arroz se encuentra en la tabla N° 4.

Tabla N° 4. Composición Química de la cascarilla de arroz. ⁽⁵²⁾

Cascarilla de Arroz	
Componente	%
Carbono	39.1
Hidrogeno	5.2
Nitrógeno	0.6
Oxígeno	37.2
Azufre	0.1
Cenizas	17.8

1.6.2. Chala de maíz

El maíz (*Zea mays*) es una planta perteneciente a la familia de las gramíneas, tribu maideas siendo la única especie cultivada de este género, cuyo origen se cree inicio en los trópicos de América Latina. (53, 54)

1.6.2.1. Descripción de la planta

- Raíz: Posee 2 tipos de raíz, las primarias que son de característica fibrosa, presentado además raíces adventicias, ambas con la misión de mantener erecta a la planta.

- Tallo: El tallo compuesto por tres capas: una epidermis exterior, impermeable y transparente, una pared por donde circulan las sustancias alimenticias y una médula de tejido esponjoso y blanco donde almacena reservas alimenticias, en especial azúcares.
- Hojas: Son largas, lanceoladas, alternas, paralelinervias y de gran tamaño. Se encuentran abrazando al tallo y con presencia de vellosidad en el haz, además los extremos de las hojas son muy afilados y cortantes.
- d. Inflorescencia Es una planta monoica pues presenta inflorescencia masculina y femenina separada dentro de la misma planta.
- La inflorescencia: Es una panícula (vulgarmente denominado espigón o penacho) de coloración amarilla que posee aproximadamente entre 20 a 25 millones de granos de polen, además cada flor que compone la panícula contiene tres estambres donde se desarrolla el polen. En cambio, la inflorescencia femenina cuando ha sido fecundada por los granos de polen se denomina mazorca, aquí se encuentran las semillas (granos de maíz) agrupadas a lo largo de un eje, esta mazorca se halla cubierta por hojitas de color verde, terminando en una especie de penacho de color amarillo oscuro, formado por estilos.
- Grano: La cubierta de la semilla (fruto) se llama pericarpio, es dura, por debajo se encuentra la capa de aleurona que le da color al grano (blanco, amarillo, morado), contiene proteínas y en su interior se halla el endosperma con el 85-90% del peso del grano. El embrión está formado por la radícula y la plúmula. (54, 55)

La producción de biomasa residual que genera un cultivo de maíz de grano (cañas, hojas, chalas y mazorcas), fluctúa entre 20 a 35 toneladas por hectárea y en el maíz de choclo (cañas y hojas) varía entre 16 a 25 toneladas por hectárea. La proporción entre los componentes del residuo depende principalmente de la variedad, nivel de fertilización y tipo de cultivar. (56) Se ha identificado que el porcentaje del peso seco según estructura corresponde de la siguiente manera:

Panoja 12%, Tallos 17.6%, Chalas 8.9%, Total caña 38.5%, Mazorca 11.8%, Grano 49.7%, Total espiga 61.5%. Cada una de estas estructuras posee características físico-químicas propias, lo que le confiere un valor nutritivo muy diferente, dependiendo de si el residuo corresponde a maíz de grano o maíz para consumo fresco. Los tallos presentan las estructuras más lignificadas y de menor contenido de proteína bruta (3.1%) y las hojas entre 4 y 7 %. El bajo porcentaje de lignina en los restos de la planta del maíz lo hace más digestible que las pajas de cereales, siendo a su vez, más rico en azúcares solubles. (57)

Tabla N° 5. Composición nutricional de los granos de maíz, trigo y arroz. (54)

Contenido, 100 g	Maíz, harina molida	Trigo, harina	Arroz, grano pulido
Agua, %	12,00	12,00	13,00
Calorías	362	359	360
Proteínas, g	9,00	12,00	6,80
Grasas, g	3,40	1,30	0,70
Carbohidratos, g	74,50	74,10	78,90
Almidón, fibra g	1,00	0,50	0,20
Cenizas, g	1,10	0,65	0,60
Calcio, mg	6,00	24,00	6,00
Hierro, mg	1,80	1,30	0,80
Fósforo, mg	178	191	140
Tiamina, mg	0,30	0,26	0,12
Riboflavina, mg	0,08	0,07	0,03

1.7. Biofiltración

La biofiltración se presenta como alternativa a los procesos fisicoquímicos tradicionales utilizados en la potabilización del agua. Este proceso es uno de los más antiguos que se han aplicado en el tratamiento de aguas para uso urbano, y su objetivo es la separación de partículas y microorganismos objetables en el agua, que no han sido retenidos mediante otros procesos. (58-61)

La biofiltración puede efectuarse en medios porosos o en medios granulares como la arena o la antracita, entre otros. Recientemente, se han realizado estudios con miras a mejorar el proceso, sustituyendo los materiales de los medios filtrantes, sustituyéndolos por medios fibrosos. (58, 59)

Este sistema tiene la particularidad de que purifica el agua en una sola operación, mediante el desarrollo de procesos físicos y bio-químicos que permiten, con la aplicación de bajas tasas de filtración, la formación de una capa biológica sobre la superficie del lecho, que retiene las partículas suspendidas y microorganismos patógenos, removiendo así el material no deseable para darle al agua las características de potable. (59-61)

1.7.1. Aspectos técnicos

La filtración se ha utilizado desde el siglo XIX, cuando el proceso de filtración lenta en arena era generalmente el único método de tratamiento de agua. La filtración lenta en arena tiene la cualidad de separar los agentes patógenos y mejorar la apariencia estética del agua. La remoción de agentes patógenos no era conocida en el siglo XIX. Un ejemplo del desconocimiento de esta característica está relacionado con hechos que acontecieron en 1892, en los cuales murieron 8.500 personas en Hamburgo, como consecuencia de una epidemia de cólera. Hamburgo utilizaba aguas no tratadas del río Elba, pero su suburbio Altona trataba el agua por sedimentación y filtración lenta en arena y no sufrió la epidemia del cólera. (59, 60)

1.7.2. Los sistemas de filtración se pueden clasificar por:

- Gravedad o presión: la filtración por gravedad es el proceso en el cual se hace pasar el agua por un filtro, y el proceso se realiza por efectos de la gravedad. Los filtros de presión están contenidos en recipientes y el agua fluye forzada por efectos de presión a través del medio filtrante.

- Velocidad de filtración: rápida, lenta o variable. La filtración lenta es aquella que se da a velocidades entre 0,1 y 0,2 m/h, mientras que la filtración rápida se da a velocidades entre 5 y 20 m/h.
- Filtración de torta o en profundidad: la filtración de torta es el proceso en filtros lentos de arena, en los que, sobre la superficie del filtro, se desarrolla una torta filtrante y la filtración, a través de esa superficie, es por mecanismos físicos y biológicos. La filtración en profundidad se produce cuando la mayor parte del espesor del medio filtrante está activo para el proceso de filtración y la calidad del filtrado mejora con la profundidad. Es el caso de los filtros rápidos de arena. (59-61)

1.7.3. Procesos donde se emplea la biofiltración

1.7.3.1. Filtro por goteo

Este sistema de filtrado consiste en un lecho formado por una capa de medio filtrante que puede encontrarse contenido en un tanque comúnmente de hormigón y equipado con un dispositivo de dosificación por goteo sobre cual el agua residual es suministrada. El diseño del filtro permite una buena ventilación y drenaje. Si hubiese crecimiento microbiano este ocurre en la superficie de los medios de piedra o plástico y el agua residual pasa por los medios junto con el aire para proporcionar oxígeno. (62)

El agua residual debe gotearse varias veces en la roca antes de que este limpia. Utilizando un filtro por goteo se puede lograr la eliminación de en un 90 % para DBO_5 y entre un 60 – 70 % para DQO. (63)

1.7.3.2. Lodos activados

El proceso de lodo activado es un sistema de flujo continuo o semicontinuo que contiene una masa de microorganismos activados que son capaces de estabilizar la materia orgánica. Este proceso consiste esencialmente en un tratamiento aeróbico y consorcios de

microorganismos que oxidan la materia orgánica a CO_2 , H_2O , NH_4 , nueva biomasa celular y otros productos finales. Es el proceso de tratamiento biológico más utilizado porque la recirculación de la biomasa permite a los microorganismos adaptarse a los cambios en la composición del agua residual mediante un proceso de aclimatación relativamente corto. (64) El sólido suspendido inestable y otros constituyentes son adsorbidos o atrapados por el flóculo del lodo activado (lodo y células microbianas). (65)

Los metales como Cr también pueden precipitar y eliminarse junto con el lodo también se puede lograr una eliminación de DBO_5 y DQO de 90% y 80%, respectivamente, utilizando lodo activado para el tratamiento de aguas residuales de curtiduría. (66)

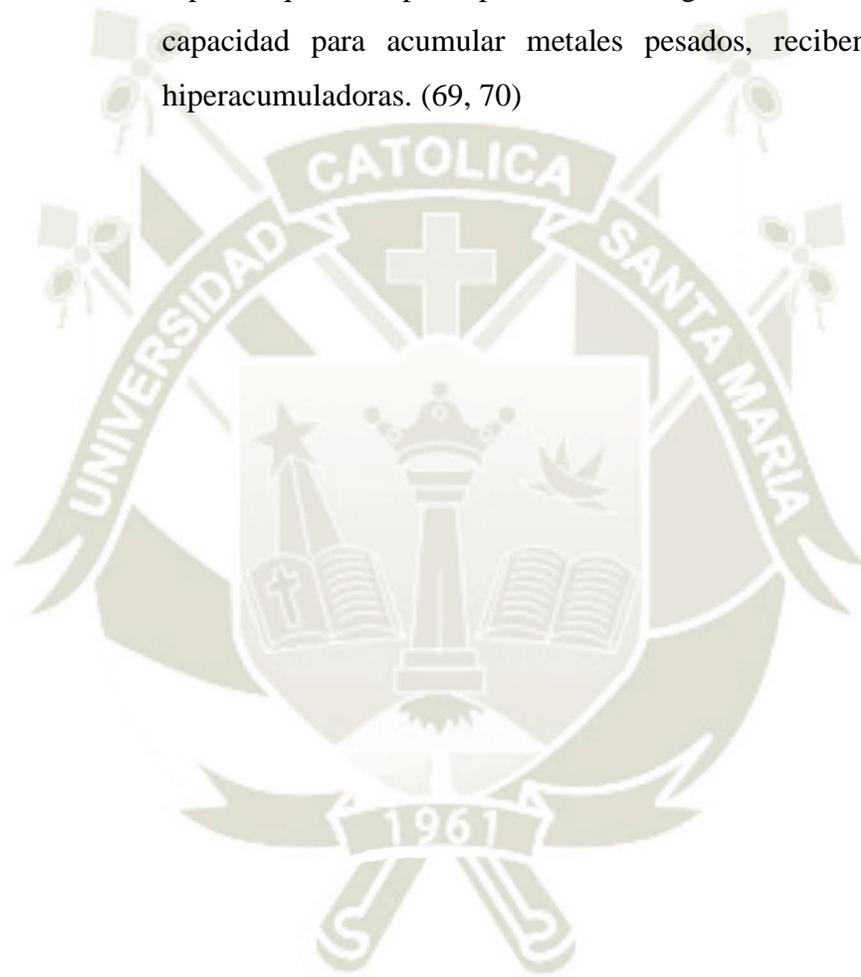
1.7.3.3. Reactor de lotes en secuencia

El reactor de secuencia por lotes es un sistema de lodos activados por llenado y extracción para el tratamiento de aguas residuales mediante el uso de tanques de sedimentación, tanques anaeróbicos, tanques de aireación y tanques ecualizadores. En este sistema, las aguas residuales se agregan a un solo reactor discontinuo, se tratan para eliminar los componentes no deseados y luego se descargan. Los reactores por lotes de secuenciación funcionan por un ciclo de períodos que consiste en llenar, reaccionar, sedimentar y decantar. La duración, la concentración de oxígeno y la mezcla en estos períodos podrían alterarse de acuerdo con las necesidades de la planta de tratamiento en particular. (67)

1.7.3.4. Fitorremediación

La remediación del cromo generalmente hace uso de los humedales a través de las capacidades naturales de ciertas especies de plantas para eliminar o estabilizar estos químicos por medio de bioacumulación, fitoextracción, rizofiltración o fitoestabilización. Se puede lograr una alta

eficiencia de remoción de 98% Cr total utilizando humedales para el tratamiento de aguas residuales de curtiduría. (68) El proceso de fitoextracción implica la absorción de contaminantes metálicos del agua o del suelo por las raíces y su translocación a las regiones sobre el suelo de las plantas involucradas. Se han identificado una amplia diversidad de especies que se emplean para este fin. Algunas de ellas, debido a su gran capacidad para acumular metales pesados, reciben el nombre de hiperacumuladoras. (69, 70)



Capítulo II

2. Materiales y Métodos

Campo de investigación

Lugar de Experimentación

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo entre los meses de noviembre del 2018 a marzo de 2019 en los laboratorios de investigación F- 403, F- 408 de la Universidad Católica de Santa María.

Unidades de estudio.

En este trabajo de investigación se utilizó residuos agroindustriales de arroz y de maíz que se generan a partir de diferentes actividades para consumo humano y ganadero, como biosorbente en la remoción del Cr (VI) usando el proceso de biosorción y la técnica de espectrofotometría UV/Vis para el análisis posterior.

Materiales

Insumos y Reactivos químicos

- 1,5-Difenilcarbazida, grado P.A. marca Merck.
- Acetona, grado P.A. marca Merck.
- Ácido nítrico, grado P.A. marca Merck.
- Ácido sulfúrico al 98 %, grado P.A. marca Merck.
- Agua destilada.
- Bromuro de potasio, grado P.A. marca Merck
- Dicromato de potasio, grado P.A, marca Merck.
- Peróxido de Hidrogeno al 50%, grado P.A
- Sulfato de hierro heptahidratado, grado P.A.

Equipos e Instrumentación

- Balanza analítica, Marca Sartorius, Modelo Entris 224-1S
- Bomba de vacío, Marca Value. Modelo VE125N

- Equipo de jarras
- Espectrofotómetro Thermoscientific - Evolution 201
- Estufa, Marca Memmert.
- Espectrómetro Perkin Elmer FT-IR MIR/NIR Frontier
- Licuadora Marca Waring Commercial Modelo HGB550
- pHmetro, Marca WTW, Modelo Ph7310.
- Micropipeta, Marca BOECO de 20 a 200 μL y de 100 a 1000 μL
- Tamices A.S.T.M. de N° 16, 40.

Software

- Statgraphics Centurion XVI, 2010 StatPoint, Technologies, Inc.
- Microsoft Office Excel Professional Plus 2013.

2.1. Metodología

2.1.1. Caracterización fisicoquímica del efluente proveniente de la industria de curtido de cueros.

Recolección y caracterización fisicoquímica de efluentes provenientes de las industrias de curtido de cueros en el Parque Industrial Río Seco (PIRS)

Para la recolección se utilizaron frascos de un volumen aproximado de 1 L proporcionados por el laboratorio de control de calidad de la Universidad Católica de Santa María. La toma de muestras (71) se realizó en las lagunas de oxidación del gobierno regional de Arequipa ubicadas en el distrito de Cerro Colorado.

Para la caracterización fisicoquímica se tomaron los siguientes parámetros: Metales pesados (Cr total, Mg total, Br,) pH, DBO_5 , DQO, Aceites y grasas, Sólidos Totales, Sólidos en suspensión y pH todos los parámetros fueron trabajados de acuerdo a los estándares del laboratorio de control de calidad de la Universidad Católica Santa María bajo la norma técnica peruana NTP.

2.1.2. Caracterización de los residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y chala de maíz)

2.1.2.1. Recolección y preparación de la biomasa

Los residuos agroindustriales se recolectaron de las zonas agrícolas de la región de Arequipa. Se trabajó con 2 residuos agroindustriales “cascarilla de arroz” y “chala de maíz”

La chala de maíz fue sometida a una reducción de tamaño para un mejor manejo de la misma. Aparte se llevó la chala de maíz y la cascarilla de arroz por separado a una licuadora para que se trituraran. Se hizo un análisis granulométrico utilizando 2 diferentes tamices. A.S.T.M. N° 16 y 40 con los residuos ya triturados cada uno por separado. (72)

Se recolectaron todos los tamaños obtenidos después del análisis granulométrico para posteriormente realizar lavados con agua potable y concluir con 2 lavados con agua destilada. Cada tamaño obtenido del análisis granulométrico fue secado en una mufla durante 24 horas a una temperatura de 90 °C.

2.1.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por transmisión FTIR-MIR

Para la determinación de posibles grupos funcionales involucrados en la biosorción de Cr (VI) se realizó una prueba de FTIR- MIR por transmisión antes y después de la biosorción de Cr (VI). En el rango 400 a 4000 cm^{-1} valores comprendidos en el infrarrojo medio Los ensayos se realizaron en el departamento de Ciencias Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. (73)

2.1.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó para analizar la superficie de ambos residuos agroindustriales antes y después de la biosorción. Los ensayos se realizaron en el laboratorio de microscopia electrónica de la Universidad Católica de Santa María. (73)

2.1.3. Validación del método analítico para la determinación de Cr (VI) por espectrofotometría UV/VIS.

Preparación de soluciones

- **Solución Stock de Cromo (VI) 100 mg/L**

Para preparar la solución de Cr(VI) se pesó 0.283 g de Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Previamente se secó el reactivo durante 2 horas a 110 °C, se llevó a una fiola de 1 L y se enrasó con agua destilada. Se llevó el pH a 2 adicionando ácido nítrico para su preservación.

Un mL de solución contiene 0.1 mg de Cr(VI)

- **Solución de 1,5 – Difenilcarbazida al 0.5 % (m/v)**

La solución se preparó en el momento para su uso por lo que se debe tomar en cuenta el volumen necesario. Tomando en cuenta la bibliografía se debe tomar un volumen aproximado de solución de 25 mL como base para preparar las demás, por lo que se pesa 125 mg de 1.5 difenilcarbazida y se disuelve en 25 mL de acetona.

- **Solución de Ácido Sulfúrico 1:1 o al 50 %**

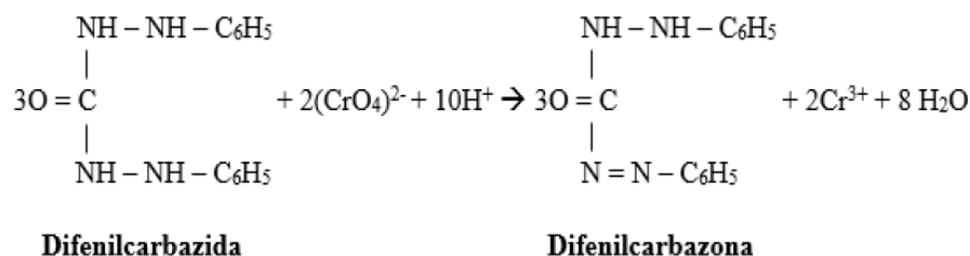
Para esta solución se tomó 25 mL de ácido sulfúrico concentrado y se llevó a una fiola de 50 mL donde se enrasó con agua destilada.

- **Solución de Ácido Sulfúrico 0.1 N**

Para esta solución se tomó 2.95 mL tomando en cuenta la concentración y pureza del ácido para finalmente enrasar a un volumen final de 1 L.

Posteriormente, se realizó un barrido espectrofotométrico en un rango de 200 a 800 nm de solución de Cr (VI) a una concentración de 10 mg/L, ésta solución fue preparada a partir de una solución patrón de 100 mg/L, siguiendo el método de la 1,5- Difenilcarbazida que consiste en una concentración conocida de Cr (VI) (en éste caso 1 mL), 100 μ L de H₂SO₄ 50% y 200 μ L de Difenilcarbazida, para una fiola de 10 mL, la cual se enrasó con agua destilada. (74) La ecuación de la reacción entre Cr (VI) y Difenilcarbazida se muestra a continuación.

Eq. 1



2.1.3.1. Linealidad

Se construyó una curva de calibración de absorbancia vs concentración, utilizando 7 concentraciones de cromo: 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 y 1.2 mg/L. Cada punto se evaluó por triplicado, los datos se procesaron estadísticamente con la prueba de regresión lineal. Se determinó coeficiente de correlación lineal (R), coeficiente de determinación (R²), intercepto (a) y pendiente (b) para el 95 % de confianza. (75)

2.1.3.2. Precisión y Repetibilidad

Se tomó en cuenta la repetitividad, se registró 6 mediciones de una concentración de 0.6 mg/L de cromo, bajo las mismas condiciones (operador, aparato, laboratorio y en corto intervalo de tiempo). Se calculó la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación. (75)

2.1.3.3. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LQO)

Para la determinación de estos parámetros se realizó 8 lecturas de blancos (conteniendo todos los reactivos excepto el estándar de cromo (VI)), en un mismo día. Luego se calculó el promedio y desviación estándar de los resultados. Además, para encontrar el valor de ambos, se empleó la pendiente encontrada en la curva de calibración utilizada para la linealidad del método (75), según las ecuaciones que se muestran a continuación:

Eq. 2

$$\text{LOD} = \frac{Y_{bl} + 3DS_{bl}}{m} * \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Eq. 3

$$\text{LOQ} = \frac{Y_{bl} + 10DS_{bl}}{m} * \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Donde DS_{bl} es la desviación estándar de los blancos, Y_{bl} es el promedio de las lecturas de los blancos, m la pendiente de la curva de calibración y n es el número de datos. Para poder definir la concentración mínima y máxima de Cr (VI) que el método analítico medirá con fiabilidad.

2.1.3.4. Exactitud

Se analizó el porcentaje de recuperación del analítico absoluto promedio, se realizaron 3 mediciones por triplicado de una concentración de 0.6 mg/L de cromo (VI). (75)

2.1.4. Evaluación del efecto de pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y pretratamiento de residuos agroindustriales en la biosorción de Cr (VI).

2.1.4.1. Efecto del pH

La evaluación del pH óptimo de biosorción se llevó a cabo preparando 3 soluciones de Cr (VI) a una concentración de 10 mg/L para lo cual se midió en una probeta 100 mL de la solución Stock de 100 mg/L para posteriormente ser llevada a una fiola de 1 L y se enrasó con agua destilada. En la solución ácida el pH se ajustó con ácido sulfúrico concentrado. La solución básica el pH fue ajustado con Hidróxido de sodio concentrado. La solución a pH neutro no se le agregó ningún reactivo. El ajuste de pH se realizó antes de finalizar el enrasado en la fiola de 1 L. Posteriormente se tomaron 30 mL de solución ácida a concentración de 10 mg/L dispuesta en un beaker de 50 mL agregándose los residuos con una concentración de 6 g/L en proporción 50:50 (chala de maíz y cascarilla de arroz) utilizando el tamaño de partícula < 0.420 mm. La concentración de cromo se determinó después de 120 minutos. El ensayo se realizó por triplicado y se procedió de la misma manera para pH neutro y pH básico. (76)

2.1.4.2. Tamaño de partícula y Tiempo de contacto

Para este ensayo se trabajó con los residuos agroindustriales en 2 tamaños de partícula distintos utilizando primero los residuos comprendidos con un tamaño entre 1.19 mm y 0.420 y los residuos con tamaño menor a 0.420 mm. Se dispuso 30 mL de solución de Cr (VI) en un beaker de 50 mL agregándose los residuos con una concentración de 6 g/L en proporción 50:50 (chala de maíz y cascarilla de arroz) utilizando el tamaño de partícula comprendido entre 1.19 mm y 0.420 mm. La concentración de cromo se midió cada 30 minutos durante 4 horas y 30 minutos. Para los residuos con tamaño de partícula menor a 0.420 mm se procedió de la misma manera descrita anteriormente con la variación de que la concentración de cromo se midió en un tiempo de 4 horas y 30

minutos con toma de muestra cada 30 minutos para el primer ensayo y un tiempo de 3 horas tomando muestra cada 30 minutos para la repetición 2 - 3 (77, 78)

2.1.4.3. Efecto del pretratamiento de residuos agroindustriales.

Tratamiento ácido para los residuos agroindustriales.

Para este ensayo se realizó un tratamiento ácido para ver si hay algún efecto en la biosorción de Cr (VI) se utilizó 1 L ácido sulfúrico a una concentración de 0.1 N y 10 g de residuos agroindustriales en proporción 50:50 (chala de maíz y cascarilla de arroz) utilizando los residuos con tamaño de partícula < 0.420 mm dejándose 24 horas a temperatura ambiente con agitación constante para posteriormente realizar un filtrado al vacío y lavado con agua destilada hasta un pH neutro y un secado a 60°C . Posteriormente se dispuso 30 mL de la solución con concentración de 10 mg/L (a pH ácido) en beaker de 50 mL. Se agregó los residuos que fueron tratados con ácido a una concentración de 6 g/L (0.18 mg de residuo para 30 mL de solución) utilizando el tamaño de partícula < 0.420 mm. La concentración de cromo se midió cada 30 minutos durante un tiempo total de 4 horas y 30 minutos. (74)

Tratamiento con reactivo de Fenton

Con la utilización del reactivo de Fenton se busca la modificación química de la superficie de los residuos agroindustriales para ver si hay algún efecto en la biosorción de cromo como reporta la literatura (79) para lo cual se preparó una solución de $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]=0.01$ empleándose Sulfato de hierro heptahidratado a 10 mg/L de Fe^{+2} y Peróxido de hidrógeno a 10 000 mg/L para un volumen final de 500 mL tratando 2.5 g de chala con 250 mL de reactivo de Fenton y 2.5 g de cascarilla de arroz con 250 mL. de reactivo de Fenton durante 4 horas en agitación constante. Posteriormente se realizó un filtrado y los residuos fueron

lavados con agua destilada cinco veces. Finalmente se llevaron a secado a 85 °C por 24 horas. (79)

Los ensayos de biosorción se desarrollaron de la siguiente manera, se tomó 30 mL de solución a la concentración de 10 mg/L de Cr (VI) y se dispuso en beaker de 50 mL agregándose 0.3 g de chala de maíz y viéndose la concentración final de Cr (VI) transcurridos 30 min. El ensayo se realizó por triplicado y se procedió de la misma manera para la cascarilla de arroz y la mezcla de residuos agroindustriales en proporción 75/25

2.1.4.4. Análisis estadístico

2.1.4.4.1. Diseño Experimental

El análisis para la influencia de cada variable en el proceso de biosorción de Cr (VI) se realizó con el programa estadístico STATGRAPHICS, utilizando un diseño de multinivel, donde se evaluaron 4 variables en el proceso de biosorción de Cr (VI) las variables de interés junto con los distintos niveles de las mismas se pueden observar en la tabla N° 6.

Tabla N° 6. Niveles de variables para el diseño factorial multinivel.

Variables		Niveles				
		2	1	0	-1	-2
X1	Dosis de biosorbente, g/L	-	10	-	5	-
X2	Concentración cromo (VI), mg/L	-	20	-	10	-
X3	Tamaño de partícula, mm	-	> 1.19 mm	Entre 1.19 y 0.420 mm	< 0.420 mm	-
X4	Proporción de biosorbente (chala/cascarilla), mg	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100

2.1.4.4.2. Optimización de la biosorción

Luego de realizar los 60 ensayos que se plantearon producto del diseño experimental, éstos se evaluaron según el software, de donde se llegó a conocer cuáles son las variables que más influyen en el proceso, entonces se procedió a optimizar el proceso con el mismo software. Los datos se procesaron estadísticamente mediante la metodología de superficie respuesta.

2.1.4.5. Estudio de la cinética de biosorción de cromo (VI)

Para el estudio de la cinética de biosorción se realizó con los valores óptimos de cada factor que se obtuvieron en el análisis estadístico. El ensayo se llevó a cabo por 30 min tomando muestra cada 30 segundos durante los primeros 5 min y después cada 5 min y por triplicado. El estudio de la cinética se realizó utilizando modelos cinéticos según la literatura, la ecuación de pseudo primer orden la de pseudo segundo orden con el objetivo de conocer la velocidad de biosorción por parte del adsorbato.(80)

La ecuación cinética de pseudo primer orden fue propuesta por Lagergren y puede ser expresada de la siguiente manera

Eq. 3

$$q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t})$$

Donde k_1 es la constante de velocidad del modelo, q_t es la cantidad de soluto adsorbido por el biosorbente a tiempo t y q_e es la cantidad cuando el proceso se encuentra en equilibrio.

La ecuación de pseudo segundo orden, propuesto por Blanchard, desarrollado Ho y derivado teóricamente por Azizian,(80) es el siguiente:

Eq. 4

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$$

Donde k_2 es la constante de velocidad del modelo, q_t es la cantidad de soluto adsorbido por el biosorbente a tiempo t y q_e es la cantidad cuando el proceso se encuentra en equilibrio.

2.1.4.6. Estudio de isothermas de biosorción para Cr (VI) por interacción con los residuos agroindustriales.

Para el estudio de la isothermas de biosorción se realizó con los valores óptimos de cada factor que se obtuvieron en el análisis estadístico variando la concentración de biosorbente de 0 a 18 g/L realizando los ensayos a 3 distintas temperaturas 20, 30 y 40 °C \pm 1 °C, todo por triplicado

Se empleó dos isothermas, la de Langmuir y la de Freundlich para la determinar cuál es el fenómeno de biosorción que ocurre entre los residuos agroindustriales y los iones de cromo (VI)

El modelo lineal de la isoterma teórica de Langmuir (81) que describe la sorción de un soluto de una solución líquida se muestra a continuación:

Eq.5

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$$

Las constantes q_m y K_L son características de la ecuación Langmuir. q_e es la capacidad máxima de biosorción en equilibrio y C_e es la concentración del adsorbato o biosorbente en equilibrio.

La isoterma de Freundlich se expresa con la siguiente ecuación general:

Eq.6

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Dónde K_F y $1/n$ son constantes empíricas dependientes de una serie de factores ambientales. (80)

2.1.5. Evaluación de la biosorción de Cromo (VI) con los residuos agroindustriales dispuestos en una columna de filtración.

La evaluación de la biosorción de Cr (VI) con los residuos dispuestos en una columna de PVC se llevó a cabo con el valor óptimo obtenido con el análisis estadístico, la cantidad y como es que estarían distribuidos los residuos se determinó con ensayos de biosorción de cromo en una columna de plástico con un diámetro de 7 cm para un posterior escalamiento a una columna de pvc con 8 cm de diámetro y 10 cm de altura. La columna de filtración también contiene arena fina, arena gruesa y grava (distintos compartimientos) para poder reducir la turbidez presente en los efluentes provenientes de la industria de curtido de cueros. (77)

Capítulo III

3. Resultados y Discusión

3.1. Resultados

3.1.1. Recolección y caracterización fisicoquímica del efluente proveniente de la industria de curtido de cueros en el Parque Industrial Río Seco (PIRS)

Las muestras fueron tomadas en horas de la mañana en las lagunas de oxidación del PIRS propiedad del gobierno regional ubicadas en el distrito de Cerro Colorado teniendo una coloración negra y un olor fétido, el pH fue tomado en situ y nos dio un valor de 12. Las muestras fueron trasladadas al laboratorio de control de calidad de la Universidad Católica de Santa María para su respectiva caracterización fisicoquímica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla N° 7

Tabla N° 7. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los efluentes de las industrias de curtido de cueros.

Análisis	Resultado
Determinación de la Demanda Química de Oxígeno, DQO mg/L	3915.32
Aceites y grasas, mg/L	153.3
Boro Total, mg/L	1.919
Cromo Total, mg/L	19.28
Manganeso, mg/L	0.08
Determinación de la demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO ₅ mg/L	1950
Sólidos sedimentables, mg/L	4.53
Sólidos en suspensión, mg/L	4318

Tabla N° 8. Límites máximos permisibles de efluentes para aguas superficiales en Curtiembre según DS N° 003-2002-PRODUCE

Parámetros	LMP - aguas superficiales
Determinación de la Demanda Química de Oxígeno, DQO mg/L	250
Aceites y grasas, mg/L	25
Boro Total, mg/L	-
Cromo Total, mg/L	0.5
Manganeso, mg/L	-
Determinación de la demanda Bioquímica de Oxígeno, DBO ₅ mg/L	50
Sólidos sedimentables, mg/L	-
Sólidos en suspensión, mg/L	50

Según el Decreto Supremo N° 003-2002-PRODUCE, que establece los Límites Máximos Permisibles aplicables a las actividades industriales manufactureras de producción de cemento, cerveza, curtiembre y papel, los LMP para aguas superficiales son los que se muestran en la Tabla N° 8 y como se aprecia no hay valores para Boro total, Manganeso y sólidos sedimentables.

Ramirez Ramirez, et al. (82) en su trabajo Tolerancia y reducción de cromo (VI) por *Bacillus cereus B₁*, aislado de aguas residuales de una curtiembre en Colombia reporta valores sumamente elevados para DQO y DBO₅ estos son 4443.0 mg/L y 478.0 mg/L. Por otro lado Alcarraz Curi (83) en la caracterización fisicoquímica del efluente encuentra valores elevados para aceites y grasas 9 mg/L, 3880 mg/L DQO y 2350 mg/L para DBO₅ con excepción de aceites y grasas, los demás valores son elevados y muy similares en nuestro análisis de laboratorio. Finalmente, Barba, Ho, et al. (84) en sus pruebas de toxicidad evaluando el impacto de los efluentes de curtiembres tiene valores promedios elevados de QBO₅, DQO y aceites y grasas 2942 mg/L, 5050 mg/L, 322.5 mg/L respectivamente siendo todos estos resultados similares a los obtenidos en nuestra caracterización fisicoquímica.

3.2. Caracterización de los residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y chala de maíz)

3.2.1. Recolección y preparación de la biomasa

Luego del procesado de la muestra siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.1 del capítulo anterior, se observó que en el primer lavado con agua potable se eliminaban la mayor cantidad de impurezas del material, al cabo de 4 lavados con agua potable la coloración pase de ligeramente café a casi transparente, procediendo a realizar lavados con agua destilada al cabo del tercer lavado la coloración fue totalmente trasparente.



Figura N° 1. Cascarilla de arroz (A) Chala de maíz (B)

La biomasa luego del secado no presento cambios aparentes tanto en coloración y textura. El estado inicial de los residuos se pueden ver la figura N° 1 el procesamiento de los residuos agroindustriales se encuentra en anexos.

3.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier por transmisión FTIR-MIR

Para los espectros de infrarrojo de cascarilla de arroz y chala de maíz antes y después de la biosorción de iones de Cr (VI) se preparó una pastilla de Bromuro de potasio junto con cada residuo por separado, la cual fue homogenizada en mortero, se prepararon 3 pastillas con el fin de obtener resultados representativos. Los espectros fueron analizados en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} valores comprendidos en el rango de infrarrojo medio. Las posibles interacciones biosorbente – ion metálico.

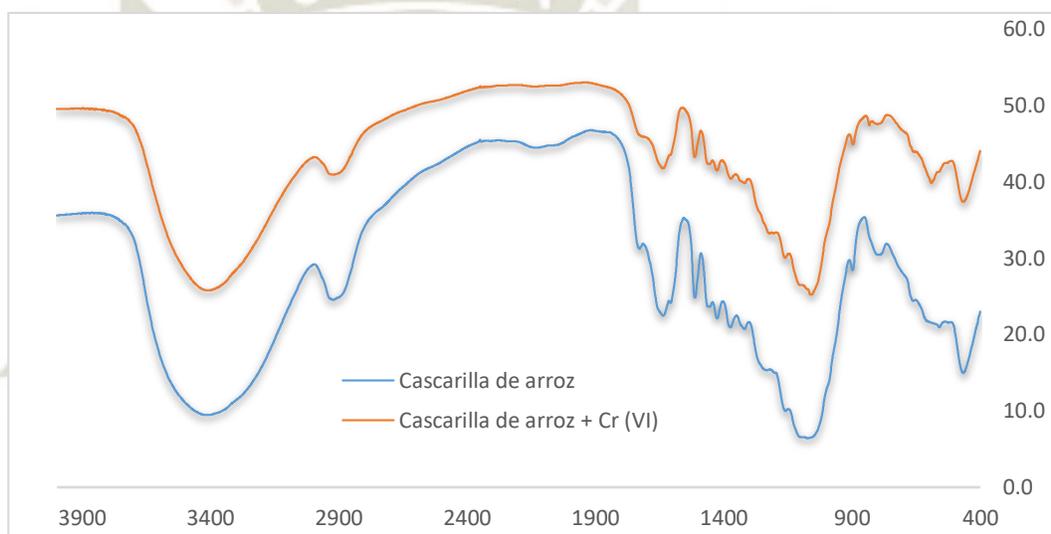


Figura N° 2. Espectros FTIR- MIR para cascarilla de arroz (azul) y cascarilla de arroz + Cr (VI) (rojo).

En la figura N° 2 y 3 se observa que no hay una variación significativa entre los picos. Las bandas de biosorción a 3408 cm^{-1} representan el típico estiramiento de los grupos hidroxilos (-OH) y la unión intra e intermolecular del hidrogeno en los compuestos poliméricos como los alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos como en la pectina, celulosa y lignina.

Las bandas comprendidas entre 2880 y 2950 cm^{-1} se deben a las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ y la banda en 1039 cm^{-1} representa al estiramiento de C-O-C (ésteres, éteres o fenoles), a la vibración del

esqueleto de lípidos o celulosa o al estiramiento C-OH de los grupos alcohólicos y ácidos carboxílicos.(85)

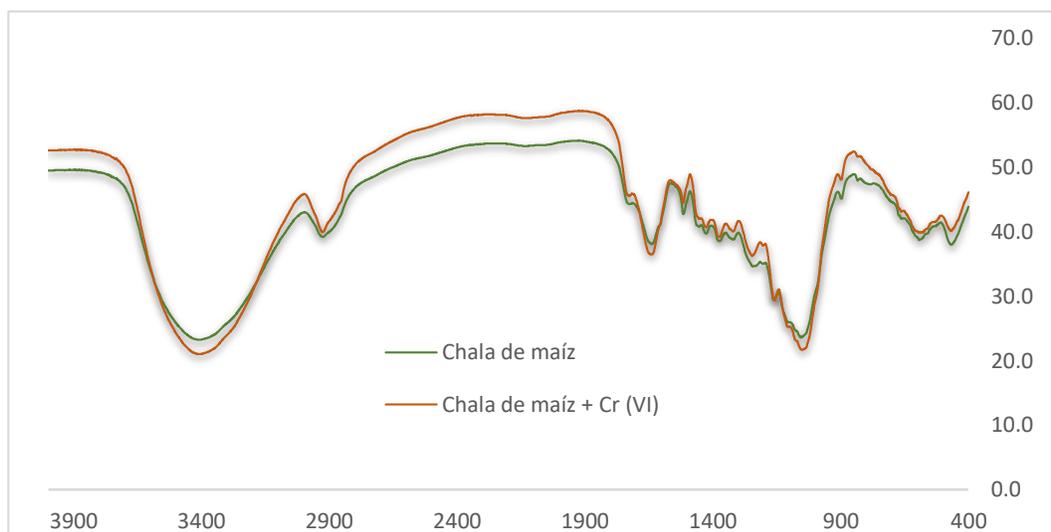


Figura N° 3. Espectros FTIR- MIR para chala de maíz (verde) y chala de maíz + Cr (VI) (rojo).

Debido a la poca alteración de las bandas espectrales es posible que el ion sulfato (SO_4^{-2}) el cual se origina por la acidificación de la solución de Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) es sustituido por el ion dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) en el proceso de biosorción a través de los residuos agroindustriales y estos iones no poseen bandas características en los espectros de FTIT-MIR.

Como menciona *Santamaría, J, et al.* (86) en la biosorción de Cr (VI) utilizando cascaras de naranja hay disminución en la intensidad y ancho de bandas sobretodo en el pico 3441 cm^{-1} correspondiente al grupo hidroxilo (-OH) lo cual puede atribuirse a la biosorción de los iones de Cr (VI). Además *Tejada Tovar, et al.*(87) utilizando el marlo del maíz para la biosorción de Pb (II) ve variaciones en las bandas espectrales en el pico de 1012 cm^{-1} indicando la presencia de ácidos carboxílicos involucrados en el proceso de biosorción de Pb (II).

3.2.3. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio de caracterización por Microscopía Electrónica de Barridos SEM, permitió identificar la morfología presentada en varias regiones de la superficie del material adsorbente (chala de maíz y cascarilla de arroz), así como también los componentes principales que lo conforman.

Las microfotografías de cascarilla de arroz antes de la biosorción se encuentran en la figura N° 4. y estas presentan ondulaciones que están formadas por protuberancias regularmente espaciadas. Las superficies presentan una estructura porosa y paredes gruesas.

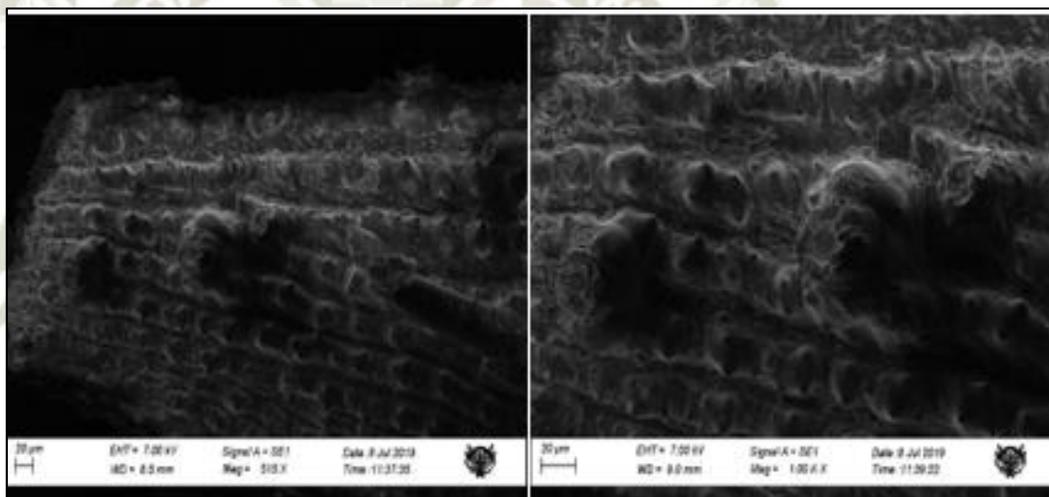


Figura N° 4. Superficie de cascarilla de arroz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) antes de la biosorción de cromo (VI).

Transcurrido el tiempo de los ensayos de biosorción se procedió a la recolección de cascarilla de arroz para un proceso de secado a 40 °C durante 6 horas para su posterior análisis en microscopia con los mismos aumentos antes mencionados, obteniéndose las microfotografías que se observan en la figura N° 5. En las microfotografías se puede ver un cambio significativo en la superficie de la cascarilla de arroz, la cual deja de ser “rugosa” y desaparecen las ondulaciones tornándose “lisa” todo esto y obteniendo un brillo apreciable en las microfotografías

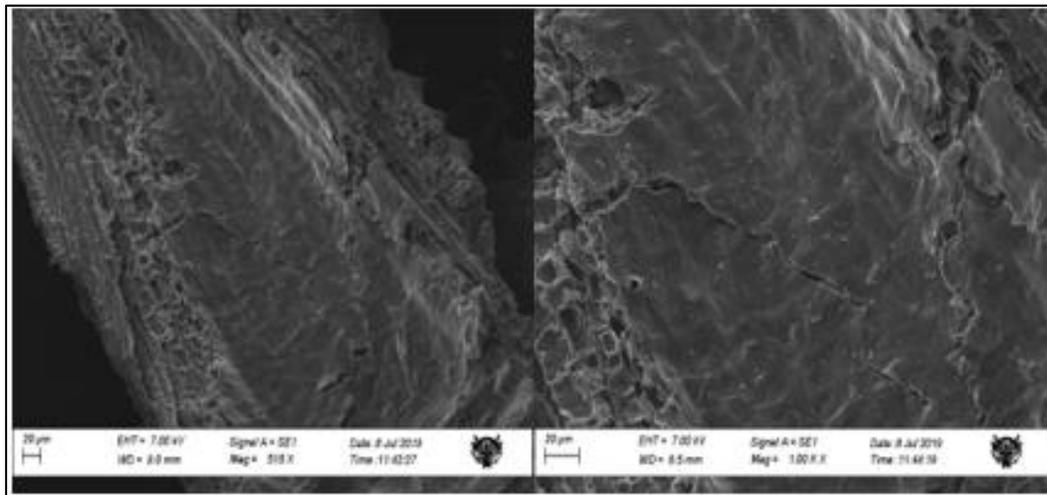


Figura N° 5. Superficie de cascarilla de arroz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) después de la biosorción de cromo (VI).

Tanto la superficie lisa y el ligero brillo apreciable gracias a las microfotografías coincidan con lo reportado por *Bansal, M, et al.* (88) en sus ensayos de biosorción de cromo (VI) con cascarilla de arroz previamente en un proceso de ebullición y tratamiento químico con formaldehído.

La superficie rugosa inicial coincide con lo reportado por *Tarun, K, et al.* (89) donde utiliza residuos de arroz para la remoción de cromo (VI), la superficie rugosa presenta similar estructura con la microfotografía de cascarilla de arroz. Las ondulaciones y protuberancias presentes en la cascarilla son coincidentes con lo realizado por *Ríos, C, et al.* (90) en la retención de cromo utilizando cascarilla de arroz como adsorbente.

Para la chala de maíz se procedió de la misma manera que con la cascarilla obteniéndose las siguientes microfotografías antes de la biosorción que se pueden ver la figura N° 6 y las microfotografías después de la biosorción se encuentran la figura N° 7

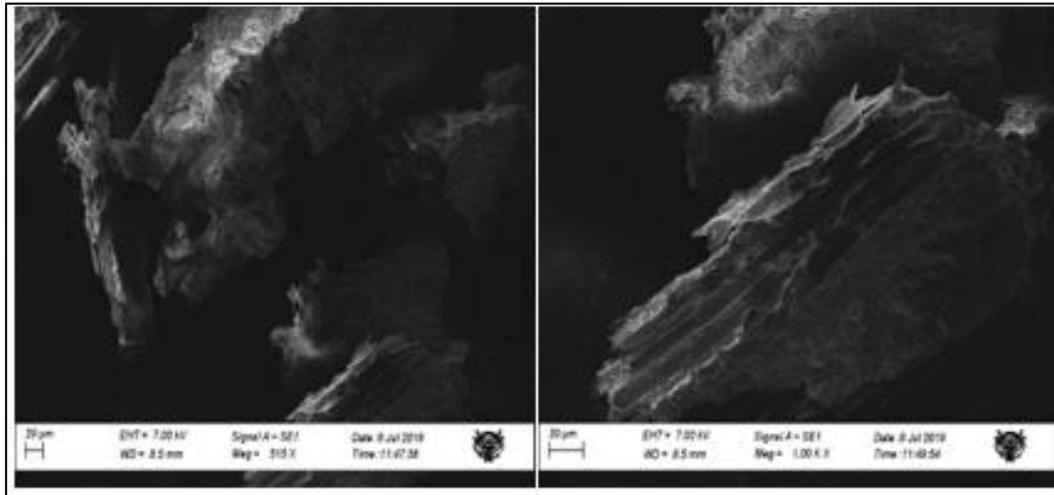


Figura N° 6. Superficie de chala de maíz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) antes de la biosorción de cromo (VI).

Transcurrido el tiempo de los ensayos de biosorción se procedió a la recolección de chala de maíz para un proceso de secado a 40 °C durante 6 horas para su posterior análisis en microscopia con los mismos aumentos antes mencionados, obteniéndose las microfotografías que se observan en la figura N° 7.

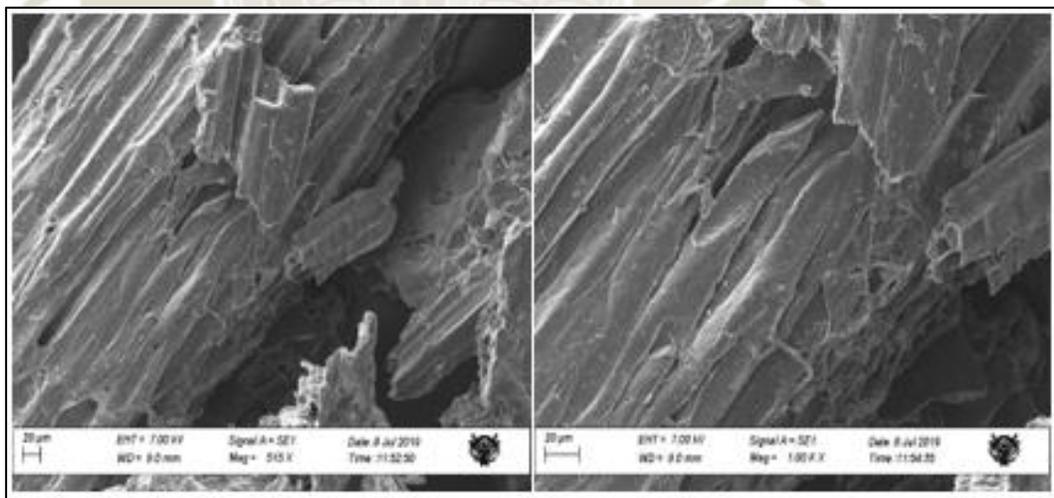


Figura N° 7. Superficie de chala de maíz a 500x (izquierda) y a 1000x (derecha) después de la biosorción de cromo (VI).

En estas microfotografías se observa superficies porosas antes del tratamiento de biosorción las cuales son similares a las reportadas por *Bavan S, et al.* (91) donde la superficie de los tallos de maíz son porosos. El ligero brillo en la superficie después de la biosorción de cromo (VI) es apreciable también para la chala de maíz y la modificación de la estructura de la superficie presenta resultados similares a los de la cascarilla de arroz tornándose una superficie lisa. Como alternativa para futuros trabajos de biosorción utilizando chala de maíz se puede proceder a una modificación química de la superficie como lo realizado por *Wang H, et al.* (92) para ver si hay un aumento o no en la biosorción de metales pesados con tratamiento de los residuos agroindustriales.

3.3. Validación del método analítico para la determinación de Cromo (VI) por espectrofotometría UV/VIS.

3.3.1. Linealidad

Mediante la linealidad podemos obtener resultados dentro de un rango determinado que varíen de manera lineal o directamente proporcional a los cambios de la concentración del analito, mediante una regresión lineal. La forma de determinar la linealidad del método es realizando un gráfico de calibración de la concentración versus la absorbancia, tal como se observa en la Figura N° 8.

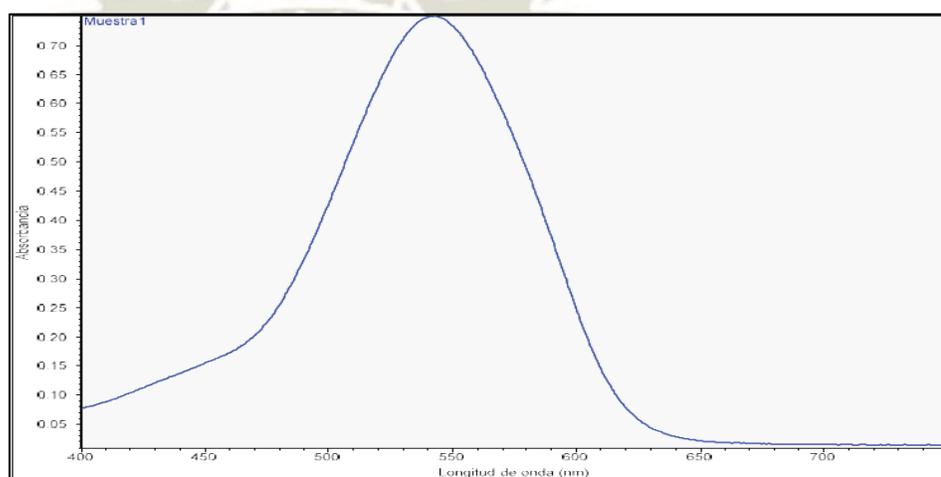


Figura N° 8. Barrido espectral de cromo (VI).

En la siguiente tabla N° 9 podemos ver los datos con los cuales elaboramos nuestra curva de calibración y posteriormente obtenemos los valores de linealidad.

Tabla N° 9. Lecturas de absorbancia de los estándares para la elaboración de la curva de calibración.

Concentración, mg/L	Absorbancia				
	R1	R2	R3	Promedio (R1-R3)	Promedio
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	
0.2	0.1120	0.0970	0.1030	0.1040	0.1033
	0.1090	0.0970	0.1030	0.1030	
	0.1090	0.0970	0.1030	0.1030	
0.4	0.2210	0.2170	0.3330	0.2570	0.2289
	0.2220	0.2170	0.2060	0.2150	
	0.2210	0.2170	0.2060	0.2147	
0.6	0.3670	0.3470	0.3360	0.3500	0.3501
	0.3670	0.3470	0.3360	0.3500	
	0.3660	0.3480	0.3370	0.3503	
0.8	0.5040	0.4910	0.5080	0.5010	0.5004
	0.5040	0.4910	0.5050	0.5000	
	0.5050	0.4910	0.5050	0.5003	
1	0.6370	0.6100	0.6180	0.6217	0.6217
	0.6370	0.6100	0.6180	0.6217	
	0.6360	0.6100	0.6190	0.6217	
1.2	0.7370	0.6830	0.6910	0.7037	0.7034
	0.7370	0.6830	0.6900	0.7033	
	0.7370	0.6830	0.6900	0.7033	

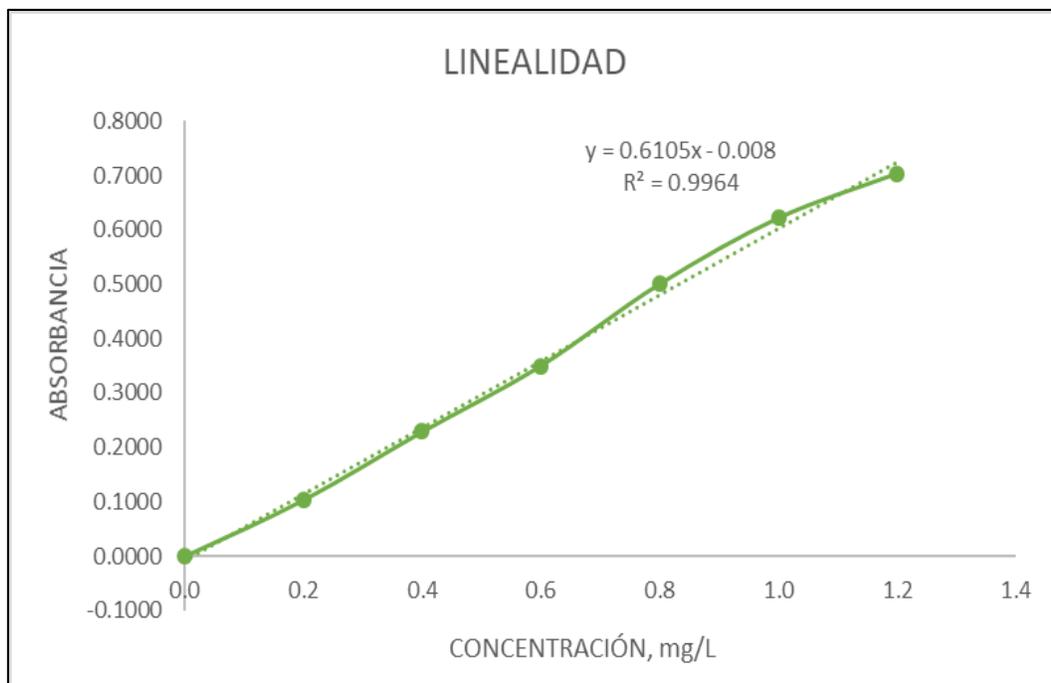


Figura N° 9. Curva de calibración.

Tabla N° 10. Parámetros de linealidad.

Ecuación	$y = 0.06105x - 0.008$
R	0.9982
R^2	0.9964

El valor de R^2 es de 0.9964 muy cerca de lo obtenido por *de Zegarra, Y, et al.* (93) tanto por el método de adición de estándares R^2 0.9996 y sin adición de estándares R^2 0.9999. De manera similar hay un valor de R^2 0.9998 en lo reportador por *Carmenaty, D, et al.* (75) en la validación interna de cromo (VI) en aguas residuales.

Según las normas internacionales (AOAC) se consideran valores aceptables los mayores de 0.99 por lo tanto nuestro método es lineal.

3.3.2. Precisión y Repetibilidad

Con los resultados de precisión y repetibilidad se observa la proximidad de la cantidad de analito, en este caso Cr (VI), que es medido por triplicado bajo las mismas condiciones de trabajo y el mismo instrumento, para realizar ésta medición se obtuvieron los datos de la tabla N° 11, como se observa a continuación

Tabla N° 11. Resultados de los ensayos de precisión.

Concentración, mg/L	Absorbancia	
	Repeticiones	Promedio
0.6	0.3780	0.3780
	0.3780	
	0.3780	
0.6	0.3900	0.3900
	0.3900	
	0.3900	
0.6	0.3820	0.3820
	0.3820	
	0.3820	
0.6	0.3880	0.3880
	0.3880	
	0.3880	
0.6	0.3830	0.3853
	0.3900	
	0.3830	
0.6	0.3700	0.3700
	0.3700	
	0.3700	
Promedio		0.3822
Desviación estándar		0.0074
% RSD		1.9255

De acuerdo con el método de validación ICH, el criterio de aceptación para repetibilidad y precisión es que el %RSD sea menor al 2%; por tal motivo, se deduce que el método es preciso y exacto. El valor obtenido de % RSD es similar a lo reportado por *Carmenaty, D. et al.* (75) con un valor de % RSD 1.60 el cual también se encuentra por debajo del 2%.

3.3.3. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ)

Límite de detección

Con el límite de detección se puede encontrar la concentración más baja que se puede detectar o medio con significación estadística mediante el procedimiento analítico estudiado

Límite de cuantificación

El límite de cuantificación muestra la cantidad más pequeña, es decir la menor concentración que es posible ser leído mediante el procedimiento analítico utilizado.

Los resultados obtenidos con los valores calculados tanto para el límite de detección como para el de cuantificación se muestran en la tabla N° 12.

Tabla N° 12. Resultados de las lecturas de los blancos.

Blancos	Absorbancia	Concentración, mg/L
1	0.0020	0.0164
2	0.0030	0.0180
3	0.0000	0.0131
4	0.0010	0.0147
5	0.0010	0.0147
6	0.0010	0.0147
7	0.0000	0.0131
8	0.0020	0.0164
Promedio	0.0013	0.0152
Desviación Estandar	0.0010	0.0148
LOD, mg/L	0.0025	0.0172
LOQ, mg/L	0.0067	0.0241

A partir de lo obtenido en la tabla N° 12 establece que el método puede emplearse para muestras cuya concentración de cromo (VI) se encuentre por encima de 0.0172 mg y cuantifica muestras cuya concentración sea igual o mayor a 0.0241 mg/L

3.3.4. Exactitud

Se entiende por exactitud al grado de cercanía que existe entre el valor real y el valor medido de las muestras, para determinar la exactitud se debe hallar el porcentaje de recuperación (% R), los resultados obtenidos se observan en la tabla N° 13

Tabla N° 13. Resultados de las lecturas para el porcentaje de recuperación.

Concentración, mg/L	Absorbancia	Promedio
0.6	0.3460	0.3460
	0.3460	
	0.3460	
0.6	0.3510	0.3510
	0.3510	
	0.3510	
0.6	0.3590	0.3597
	0.3600	
	0.3600	
Promedio (Absorbancia)		0.3522

Tabla N° 14. Datos para el cálculo de exactitud.

Concentración, mg/L	
Teórico	Práctico
0.6	0.59
Recuperación, %	98.3347

De acuerdo con el método de validación ICH, el criterio de aceptación para exactitud es: $95\% < \text{Porcentaje Recuperación} < 103\%$; por lo tanto, se considera que el método analítico validado es exacto. Nuestros datos son similares a los obtenidos por *Carmenaty, D. et al.* (75) reporta un valor de recuperación práctico de 99.83 % el cual se encuentra dentro de los valores de la ICH.

3.4. Evaluación del efecto de pH, tamaño de partícula, tiempo de contacto y pretratamiento de residuos agroindustriales en la biosorción de Cr (VI).

3.4.1. Efecto del pH

El efecto del pH es muy importante en los procesos de biosorción por lo que los resultados para determinar el pH óptimo de biosorción se muestran a continuación en las tablas número 15 – 17

Tabla N° 15. Resultados a pH Neutro.

pH Neutro			
Tiempo, minutos	Absorbancia	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	0.7510	10.7953	0.0000
1 - 120	0.7220	10.3759	3.8843
2 - 120	0.7210	10.3615	4.0182
3 - 120	0.7230	10.3904	3.7503

De acuerdo a lo mencionado por *Rodríguez, M, et al.* (76) la biosorción de cromo (VI) se ve favorecida a pH ácidos y se verifica en lo obtenido en nuestros resultados en la tabla N° 16. De manera similar *Herrera G, et al.* (94) reporta remoción de cromo (VI) al 100% con la utilización de pH con valor de 1

Tabla N° 16. Resultados a pH Ácido.

pH Ácido			
Tiempo, minutos	Absorbancia	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	0.7300	10.4916	0.0000
1 - 120	0.0140	0.1388	95.9014
2 - 120	0.0050	0.0087	97.1069
3 - 120	0.0060	0.0231	96.9729

Tabla N° 17. Resultados pH Básico.

pH Básico			
Tiempo, minutos	Absorbancia	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	0.6820	9.7976	0.0000
1 - 120	0.7100	10.2024	-
2 - 120	0.7330	10.5350	-
3 - 120	0.7210	10.3615	-

A medida que aumentan los valores de pH la biosorción de cromo (VI) decrece teniendo resultados similares a los obtenidos por *Vargas – Nieto et al.* (95) donde la remoción de cromo (VI) no se ve favorecida a medida que aumentan los valores de pH.

3.4.2. Tamaño de partícula y Tiempo de contacto

Teóricamente a menor tamaño de partícula mayor superficie de contacto por eso se usó 2 tamaños de partícula para cada residuo siendo el primer tamaño utilizado el comprendido entre 1.19 y 0.420 mm con el procedimiento descrito en la sección 2.4.2 del capítulo anterior obteniéndose los resultados que se pueden ver en la Figura N° 10 serie 1.19 – 0.420 mm

El segundo ensayo realizado fue con tamaño de partícula de 0.420 mm con la misma metodología descrita en la sección 2.4.2 del capítulo anterior llevando el ensayo hasta un tiempo total de 270 minutos para la primera repetición y un tiempo total de 3 horas para la repetición 2 y repetición 3 como se puede observar en las Fig. N° 10 serie > 0.420 mm – 1, > 0.420 mm – 2 y > 0.420 mm – 3. Los valores de absorbancia, concentración y porcentaje de remoción en función del tiempo se encuentran en la siguiente tabla N° 18 para los 4 ensayos.

Tabla N° 18. Valores de absorbancia, concentración y porcentaje de remoción para los 4 ensayos.

Tiempo de Contacto											
1.19 - 0.420 mm			< 0.420 mm - 1			< 0.420 mm - 2			< 0.420 mm - 3		
Tiempo, minutos	Absorbancia	Remoción, %	Tiempo, minutos	Absorbancia	Remoción, %	Tiempo, minutos	Absorbancia	Remoción, %	Tiempo, minutos	Absorbancia	Remoción, %
0	0.6890	0.0000	0	0.7580	0.0000	0	0.6960	0.0000	0	0.7400	0.0000
30	0.1990	72.5926	30	0.0670	92.8763	30	0.0120	99.0013	30	0.1310	82.8684
60	0.1030	86.8148	60	0.0330	97.4462	60	0.0110	99.1460	60	0.0220	97.7004
90	0.0740	91.1111	90	0.0150	99.8656	90	0.0130	98.8566	90	0.0110	99.1972
120	0.0770	90.6667	120	0.0150	99.8656	120	0.0110	99.1460	120	0.0150	98.6529
150	0.0225	98.7407	150	0.0150	99.8656	150	0.0110	99.1460	150	0.0130	98.9250
180	0.0230	98.6667	180	0.0170	99.5968	180	0.0110	99.1460	180	0.0120	99.0611
210	0.0200	99.1111	210	0.0160	99.7312						
240	0.0210	98.9630	240	0.0150	99.8656						
270	0.0220	98.8148	270	0.0150	99.8656						

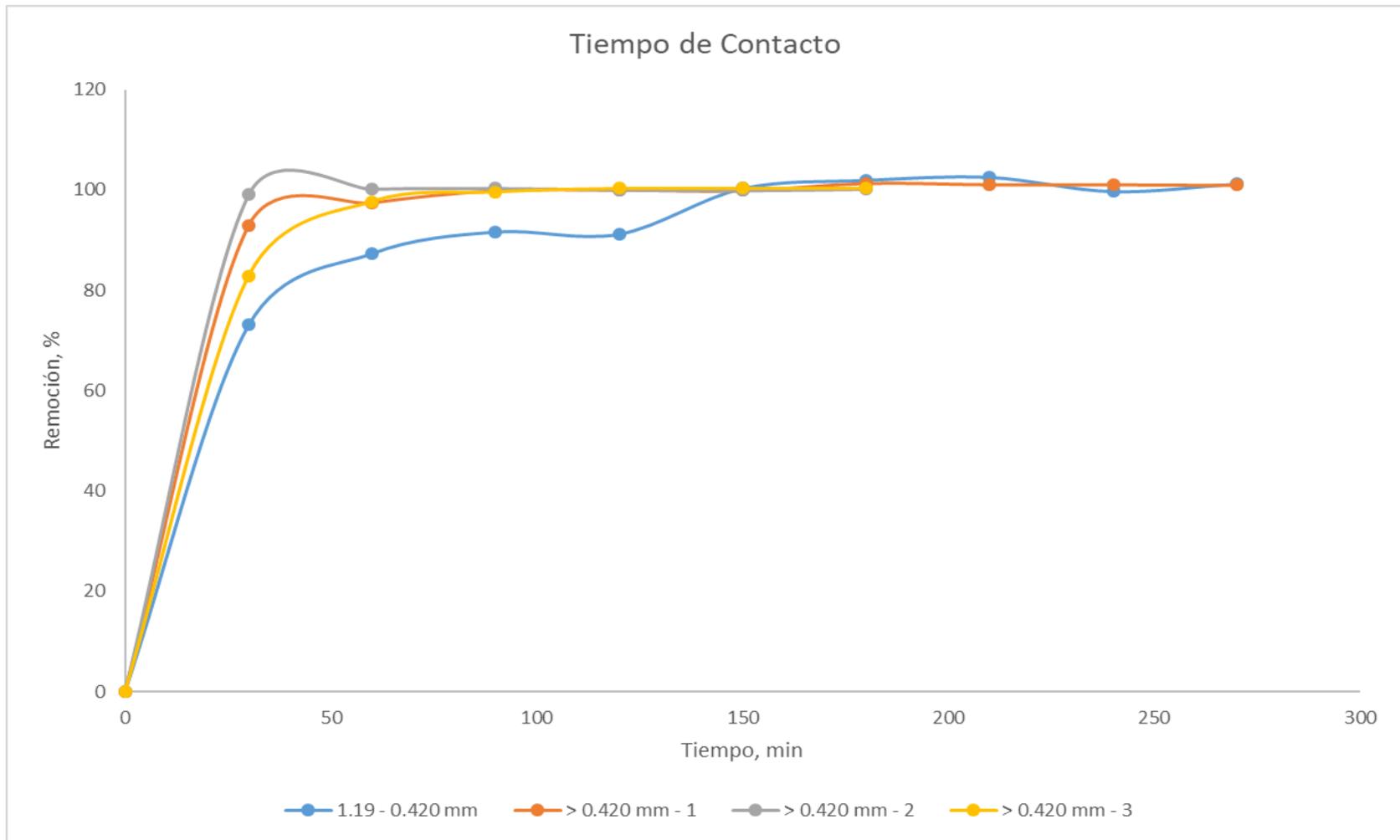


Figura N° 10. Efecto del Tiempo de contacto y Tamaño de partícula.

El tiempo de equilibrio juega un papel muy trascendental durante la adsorción de contaminantes de aguas residuales, ya que da a conocer en qué tiempo el material se satura y ya no continúa removiendo el metal.

El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio es un parámetro importante para predecir la eficiencia y viabilidad de un adsorbente cuando se utiliza para el control de la contaminación del agua.

Como se observa en la figura N° 10, a los 150 minutos se alcanza un equilibrio en la biosorción de cromo similar a los mencionado por *Singh, K, et al.* (96) para la remoción de Cr (VI) utilizando salvado de trigo donde el tiempo de equilibrio fue a los 110 minutos. A partir de los 150 minutos la biosorción no aumenta o disminuye significativamente es decir llego a una fase de latencia alcanzando su máxima fase exponencial, para corroborar que se llegó al equilibrio se continuo hasta los 270 minutos.

En la figura N° 10 la biosorción de cromo (VI) se ve favorecida con menor tamaño de partícula alcanzando el máximo de la fase exponencial a los 30 minutos, transcurrido ese tiempo la biosorción no aumenta ni disminuye encontrándose en su fase de latencia, para corroborar que se llegó al equilibrio se continuo el ensayo hasta los 270 minutos. Como menciona *Tejada Tovar, et al.* (97) la biosorción de cromo (VI) se ve favorecida utilizando un tamaño de partícula menor, en este caso de 0.355 mm utilizando residuos de cacao. Sin embargo, el tamaño de partícula dependerá de la biomasa usada para la biosorción de cromo (VI) *Cobos O, et al.* (98) utilizando algas marinas determina que la biosorción de cromo (VI) se ve favorecida con algas con un tamaño igual o mayor 1.19 mm. Finalizados estos ensayos de logro determinar que la fase exponencial de biosorción se logra a los 300 minutos llegando a una fase de latencia (la biosorción no aumenta ni disminuye) posterior a este tiempo y se ve sumamente favorecida con la utilización de residuos con un tamaño de partícula menor a 0.420 mm.

3.4.3. Efecto del pretratamiento de los residuos agroindustriales

Tratamiento ácido para los residuos agroindustriales

Los residuos recibieron un tratamiento con ácido sulfúrico 0.1 N para ver si favorece o no favorece la biosorción de cromo (VI) obteniéndose los siguientes resultados los cuales pueden observarse en la Fig. N° 11 y en la tabla N° 19.

Tabla N° 19. Tiempo de contacto para residuos previamente tratados ácido sulfúrico 0.1 N.

Tiempo de Contacto residuos ácidos			
Tiempo, minutos	Absorbancia	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	0.7070	11.2500	0.0000
30	0.4660	7.3377	34.7763
60	0.3930	6.1526	45.3102
90	0.2910	4.4968	60.0289
120	0.1730	2.5812	77.0563
150	0.1970	2.9708	73.5931
180	0.1470	2.1591	80.8081
210	0.1080	1.5260	86.4358
240	0.1240	1.7857	84.1270
270	0.0890	1.2175	89.1775

Como se puede observar el tratamiento ácido no favorece la biosorción de cromo (VI) en la tabla N° 18 (residuos sin tratamiento) se alcanzan porcentajes de remoción elevados en menor tiempo que lo obtenido en la tabla N° 19, Sin embargo *Ríos A, et al.* (90) obtiene una biosorción favorable en 1 hora tratando la cascarilla de arroz con ácido fosfórico y adicionando un calcinado de muestra a 450 °C

También se observa que a diferencia de los residuos sin tratamiento no se llega a una fase de latencia (Figura N° 10) en la biosorción de cromo (VI) con residuos previamente tratados con ácido sulfúrico 0.1 N

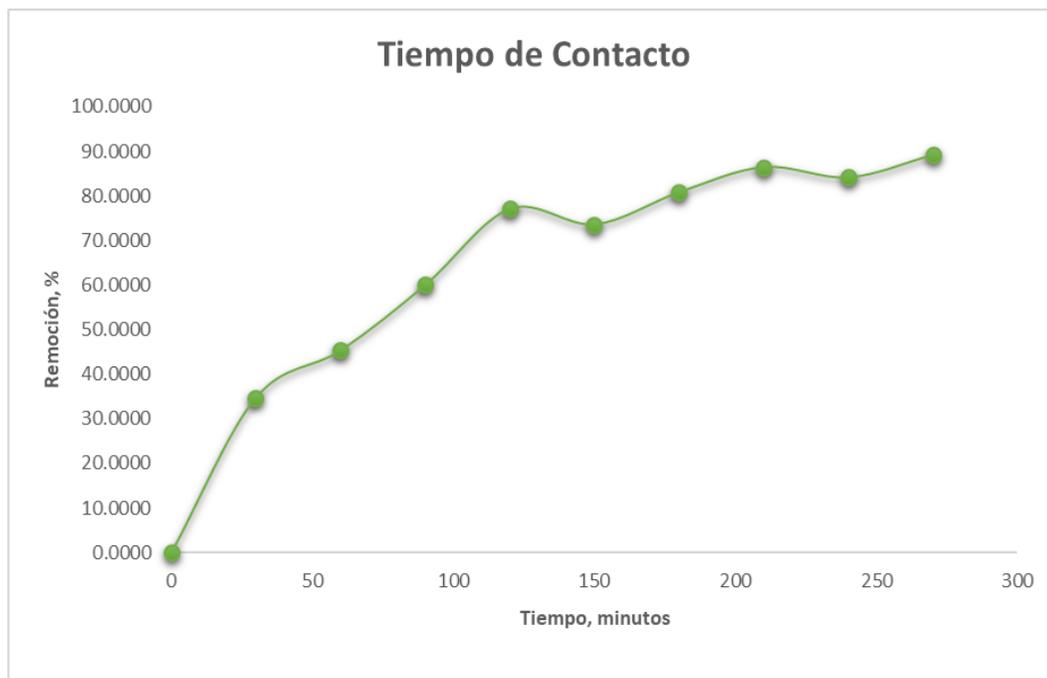


Figura N° 11. Tiempo de contacto con los residuos agroindustriales tratados con ácido sulfúrico.

Sin Embargo *Torre L, et al.* (99) encuentra que la biomasa de plátano sin ningún tratamiento químico alcanza valores elevados de biosorción de cromo (VI) por lo que el uso de algún tratamiento previo dependerá mucho de las características de la biomasa y el metal a tratar.

Tratamiento con reactivo de Fenton

Con el uso del reactivo de Fenton se busca la modificación química de la superficie de los residuos agroindustriales para ver si hay algún efecto favorable en la biosorción de cromo (VI) En los resultados que se pueden ven en la tabla N° 20, no se obtienen valores favorables con el tratamiento de los residuos con reactivo de Fenton, incluso la cascarilla de arroz ve disminuida la capacidad de biosorción de cromo (VI)

Tabla N° 20. Resultados de biosorción de Cr (VI) con cascarilla de arroz tratada con reactivo de Fenton.

Cascarilla de Arroz			
Tiempo, minutos	Absorbancia	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	0.677	9.945	0.000
1 - 30	0.401	5.712	42.566
2 - 30	0.318	4.439	55.367
3 - 30	0.393	5.589	43.800

En ninguna de las repeticiones la biosorción de cromo (VI) sobrepasa valores del 60 % resultados que son totalmente opuestos a los reportados por Herrera D, et al. (79) obteniendo una biosorción del 99,7 % en un tiempo de 360 minutos usando cascarilla de arroz tratada con reactivo de Fenton.

3.4.4. Análisis Estadístico

3.4.4.1. Diseño experimental

En la matriz experimental desarrollada producto del diseño experimental (Ver Anexo) se contemplaron los niveles para cada una de las variables; luego de obtener la matriz, ésta se desarrolló para obtener los valores experimentales de las respuestas, los resultados se analizaron, permitiendo identificar los factores y las interacciones significativas para el sistema, así como también la región de interés en la cual se realizó la optimización respectiva.

Se realizó un análisis de varianza para la remoción de cromo (VI) como se observa en la tabla N° 21. donde se identificó que los factores principales, es decir los que más afectan la biosorción son dosis de biosorbente, concentración inicial de cromo, tamaño de partícula y proporción de biosorbente y en menor manera la interacción concentración inicial de cromo – tamaño de partícula (BC) y la interacción tamaño de partícula – proporción de biosorbente (CD) tal como se muestra en la tabla N° 21 y en la Fig. N° 12. Debido a que el valor- P en todos los casos es menor que 5.0 %, hay una correlación serial al nivel de significancia del 5.0 %. Se identificó además un valor

de R-cuadrado de 95.005% y un R-cuadrado ajustado de 99.44 %, con un error estándar de 5,2 % y un error medio absoluto (MAE) de 3.9, el cual representa el valor promedio de los residuos. Para el caso del R-cuadrado, tomamos en cuenta el R-cuadrado ajustado, ya que este aumenta a medida que el sistema sea más específico, a diferencia del R-cuadrado que incrementa al aumento del número de variables en el sistema.

Tabla N° 21. Análisis de Varianza para Remoción de cromo (VI).

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Dosis de biosorbente, g/L	10521.4	1	10521.4	376.79	0
B:Concentración inicial de Cromo, mg/L	2159.62	1	2159.62	77.34	0
C:Tamaño de partícula, mm	3786.94	1	3786.94	135.62	0
D:Proporción de biosorbente, %	11440.8	1	11440.8	409.71	0
BC	127.788	1	127.788	4.58	0.037
CD	128.702	1	128.702	4.61	0.0364
Error total	1479.98	53	27.9241		
Total (corr.)	29645.3	59			

En el diagrama de Pareto (Ver Fig. N° 12) conocido también como el diagrama 20:80. La línea azul marca el límite; es decir, las barras que están antes de la línea afectan en un 20 % al sistema y los que pasan la misma, en un 80 %. En este caso, las variables que más afectan o influyen en la adsorción de cromo con estos residuos son D, A, C y B; sin embargo, sus interacciones (CD y BC) también son significativas, pero en menor grado. Por ejemplo, en cuanto a la proporción de biosorbente cuando se usó el mayor valor codificado para esta variable (2 = 100 % chala), se obtuvo mayor porcentaje de remoción.

Para la dosis de biosorbente, también se obtuvo una mayor biosorción cuando se usó la mayor concentración (10 g/L). No obstante, para el tamaño de partícula y concentración inicial de cromo, la máxima remoción se logró cuando se emplearon los valores más bajos (menor tamaño de partícula y menos concentración de cromo). Ésta gráfica refleja los resultados del análisis de varianza.

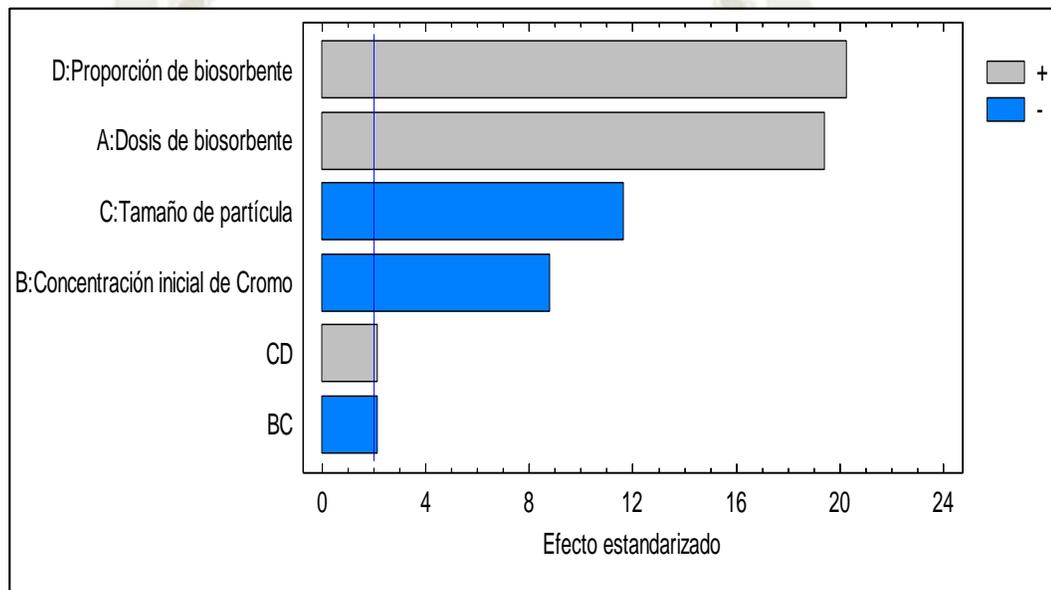


Figura N° 12. Diagrama de Pareto estandarizado para remoción.

Luego de evaluar el diagrama de Pareto, se evaluaron los efectos principales en el proceso de biosorción de las cuatro variables (Ver Figura N° 13) donde se muestra una tendencia positiva para dosis de biosorbente y proporción de biosorbente, dicho de otra manera, al aumentar la dosis de biosorbente y la proporción de biosorbente (proporción de residuos) la biosorción se verá favorecida. En cambio, con las otras 2 variables como son tamaño de partícula y concentración inicial de cromo tienen una tendencia negativa o, dicho de otra manera, a menor tamaño de partícula y menor concentración inicial de cromo la biosorción de cromo será favorecida.

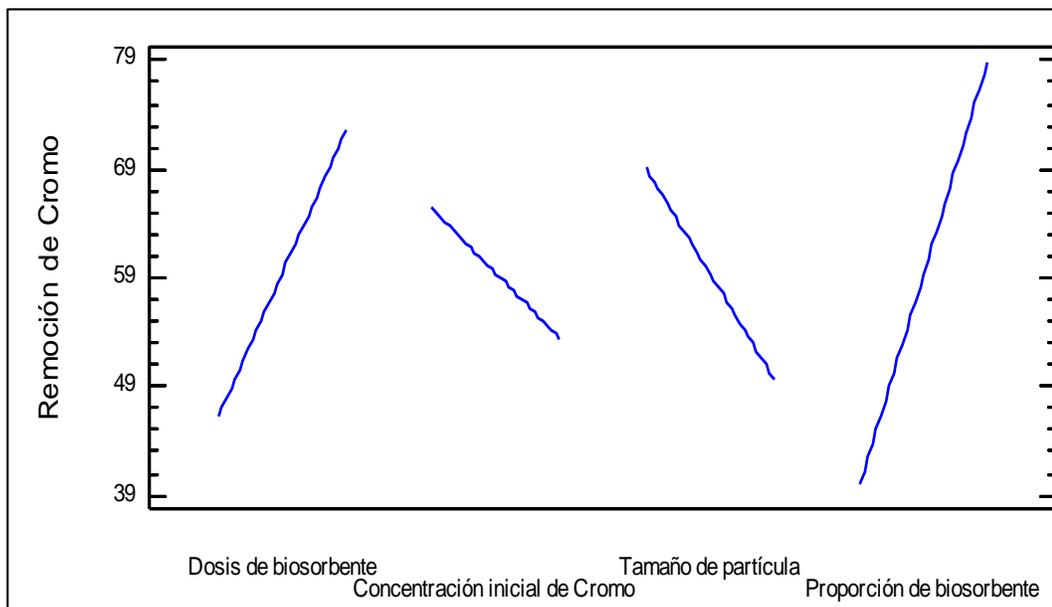


Figura N° 13. Efectos principales para la remoción de cromo (VI).

Una vez evaluados los efectos principales para la remoción de Cr (VI) se procedió a evaluar las interacciones de las variables para Cr (VI). (Ver figura N° 14)

Para el caso de BC (interacción de concentración inicial de cromo y tamaño de partícula), la recta de - representa a la concentración de cromo y la recta de + al tamaño de partícula. Por ejemplo, cuando disminuyes la concentración inicial también disminuye el porcentaje de remoción, pero en menor grado (de 72 % a 62 % aproximadamente); y la diferencia entre utilizar la partícula más grande y la más pequeña es de 15 %.

Si se aprecia la gráfica de la interacción BC al parecer en algún punto éstas podrían llegar a cruzarse, ahí el porqué de que su interacción sea significativa y pueda influir en la remoción.

En otras palabras, si las rectas que representan a ambas variables llegan a cruzarse, se dice que son significativas y si no, no. Aquí solo

se muestran las interacciones significativas, de mostrarse todo el resto serían paralelas y no se cruzarían (interaccionarían) jamás.

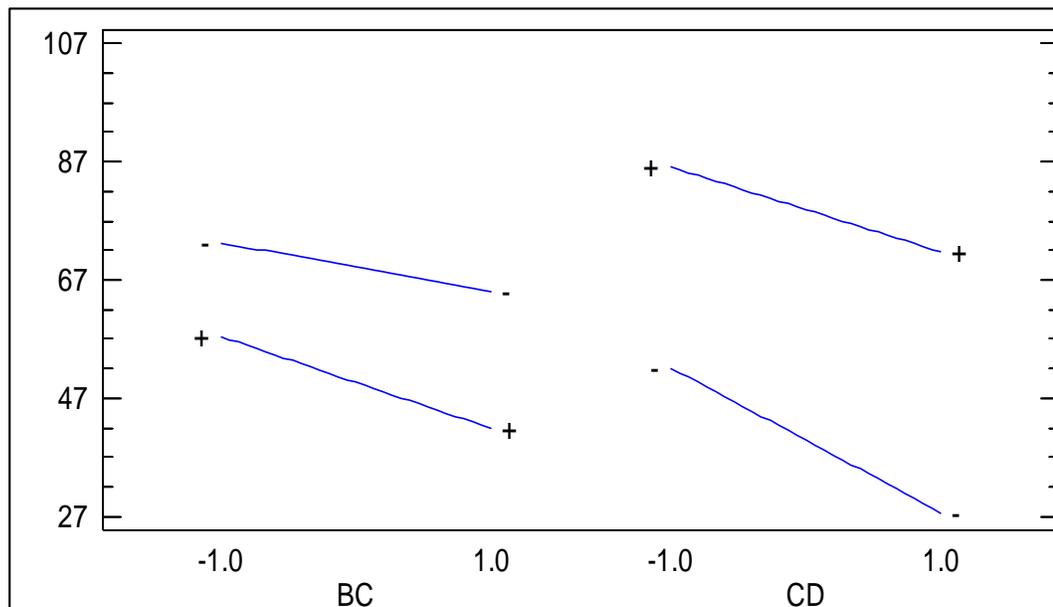


Figura N° 14. Interacción para la remoción de cromo (VI).

Dentro de las variables más influyentes tenemos la de tamaño de partícula *Tejada Tovar, et al. (97)* en su trabajo Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretratados químicamente encuentra que el tamaño de partícula tiene una gran influencia en el proceso de biosorción a menor tamaño de partícula mayor biosorción.

Por otra parte, *Acosta Arguello et al. (100)* determina que la concentración inicial de cromo (VI) tiene influencia significativa al encontrar un valor $-p < 0.05$.

La aleatoriedad de los ensayos se ve reflejada en la figura N° 15, la cual nos muestra que no se siguió ningún patrón mostrándonos todos los puntos una aleatoriedad y sin seguir ningún patrón concluyéndose que la matriz se realizó correctamente.

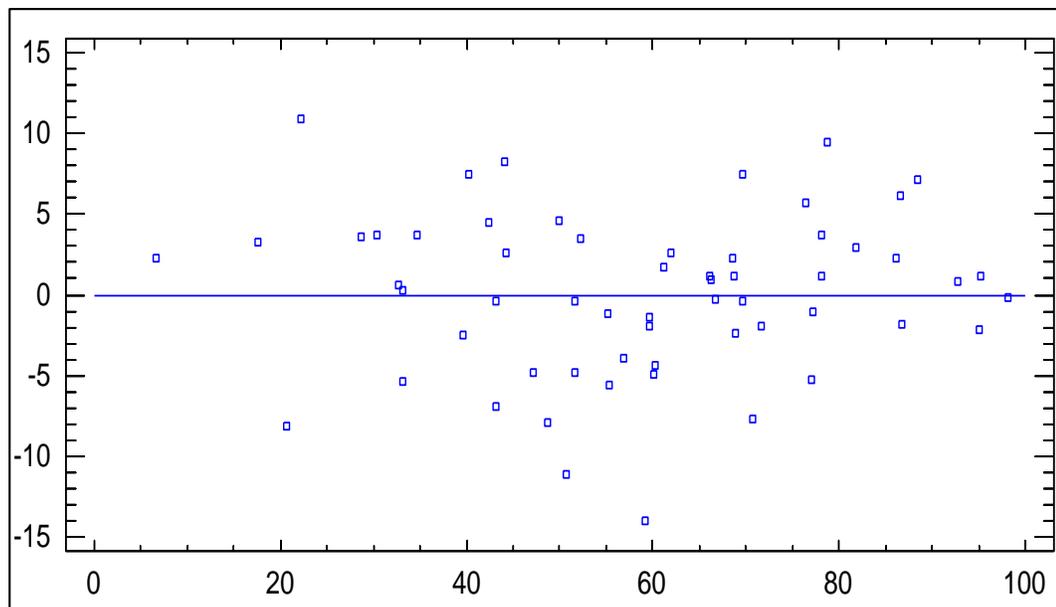


Figura N° 15. Residuos para la remoción de cromo (VI).

3.4.4.2. Optimización de la biosorción

Luego de realizar el análisis de los datos con el diseño experimental propuesto, se procedió a la optimización de los mismos. teniendo como meta mantener la remoción de cromo en un 100% se observa los valores óptimos por variable o factor en la tabla N° 22

Tabla N° 22. Valores óptimos por factor.

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Dosis de biosorbente, g/L	-1	1	0.883656
Concentración inicial de Cromo, mg/L	-1	1	-0.533921
Tamaño de partícula, mm	-1	1	-0.992357
Proporción de biosorbente, %	-2	2	1.99662

Luego de analizar las gráficas anteriores se tuvo un panorama más claro de la proporción en la que cada factor e interacción afectan al proceso de biosorción convirtiéndolos en factores manipulables para lograr la optimización; es así como se determinó la ecuación que describe el proceso (Eq.7).

Eq. 7

$$\text{Cromo Adsorbido (\%)} = 59.4 + 13.24*A - 5.99*B - 9.73*C + 9.76*D - 1.78*B*C + 1.26*C*D$$

Donde, A representa dosis de biosorbente, B, concentración inicial de cromo, C, tamaño de partícula, D, proporción de biosorbente

3.4.5. Estudio de la cinética de biosorción de cromo (VI)

Se realizó los ensayos por triplicado (R1, R2, R3) para posteriormente calcular el resto de parámetros como la capacidad de biosorción para cada uno de todos los valores experimentales junto con el promedio de los mismos.

Tabla N° 23. Datos experimentales de la cinética de la biosorción para Cr (VI).

Tiempo, s	Concentración, mg/L			Promedio		
	R1	R2	R3	Remoción, %	Concentración, mg/L	qe, mg/g
0	9.9004	11.4688	11.4688	0.0000	10.9460	0.0000
30	5.7070	6.3906	6.1875	44.2277	6.0950	0.4851
60	4.0034	5.7188	4.9219	55.5946	4.8813	0.5862
90	2.5750	4.9375	4.0000	65.3539	3.8375	0.6635
120	2.7061	3.1250	2.7188	73.9045	2.8499	0.7286
150	1.5398	2.0000	2.1406	82.7813	1.8935	0.7846
180	1.2777	1.6406	1.6094	86.2523	1.5092	0.7864
210	0.9108	1.3750	1.1719	89.5312	1.1525	0.7835
240	1.0484	1.0156	1.2813	89.7946	1.1151	0.7537
270	0.7666	0.8750	0.7500	92.6959	0.7972	0.7442
300	0.1245	0.0469	0.0469	99.3084	0.0727	0.7611
600	0.1245	0.0313	0.0469	99.3538	0.0675	0.7252
900	0.1245	0.0313	0.0000	99.4900	0.0519	0.6900
1200	0.0013	0.0000	0.0000	99.9956	0.0004	0.6567
1500	0.0000	0.0000	0.0000	100.0000	0.0000	0.6203

Con esto se determinó que la capacidad máxima de biosorción en equilibrio experimental (constante) fue de 0.7864 mg/g utilizando este valor para las ecuaciones.

El comportamiento del proceso de biosorción tomando en cuenta la capacidad de biosorción a través del tiempo (ver figura N° 16); indico que en los primeros 120 segundos se dio un incremento significativo en la capacidad de adsorción llegando a su máximo a los 180 segundos manteniéndose constante hasta los 210 segundos, empezando a decrecer de manera lenta a partir de los 600 segundos.



Figura N° 16. Capacidad de biosorción para Cr (VI).

Finalmente, los parámetros de la cinética de biosorción para cromo (VI). Se muestran en la tabla N° 24, mostrándose las capacidades de biosorción experimentales como q_{exp} , las teóricas o en equilibrio (q_e), los valores constantes de cada modelo (K_1 y K_2) y los coeficientes de determinación (R^2); este último empleado para definir el mejor ajuste de los datos experimentales del modelo cinético.

Todo esto puede verse también en las figuras N° 17 y 18 respectivamente donde se aprecia el modelo cinético de pseudo primer orden y el modelo cinético de pseudo segundo orden.

Tabla N° 24. Parámetros del modelo cinético para Cr (VI).

Ion metálico	Modelo cinético						
	q _{exp} , mg/g	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
		q _e , mg/g	K ₁ , m ⁻¹	R ²	q _e , mg/g	K ₂ , m _{gg} ⁻¹ min ⁻¹	R ²
Cr (VI)	0.7864	0.8442	0.0340	0.8210	0.8780	0.0449	0.9677

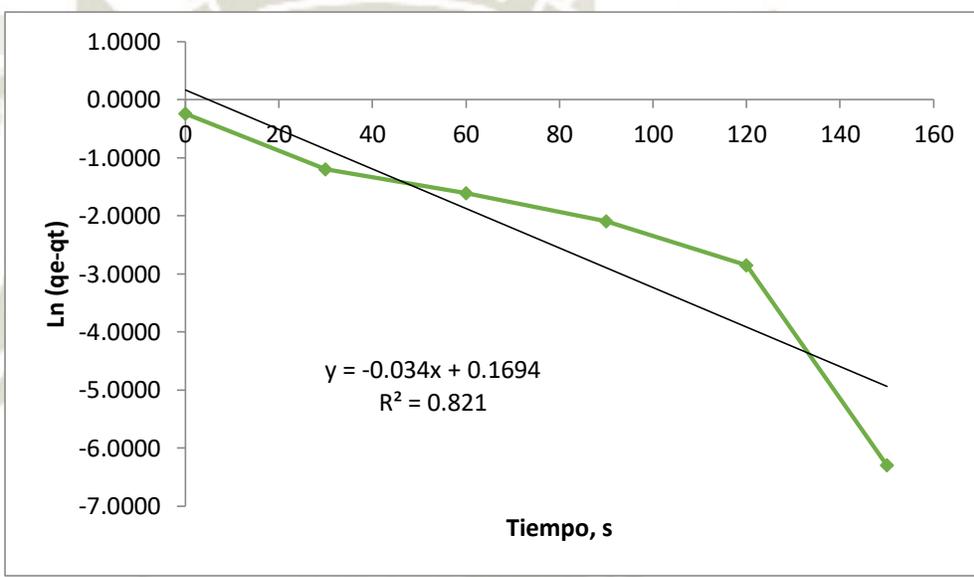


Figura N° 17. Modelo de pseudo primer orden.

El modelo cinético que mejor describe la biosorción de cromo (VI) con la utilización de residuos agroindustriales es el pseudo segundo orden indicando que se produce una quimiosorción de cromo estos resultados son similares a los obtenidos por *Lavado Meza, et al.* (101) en su trabajo de remoción de cromo empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto donde la biosorción de cromo se ajusta a un modelo de pseudo segundo orden.

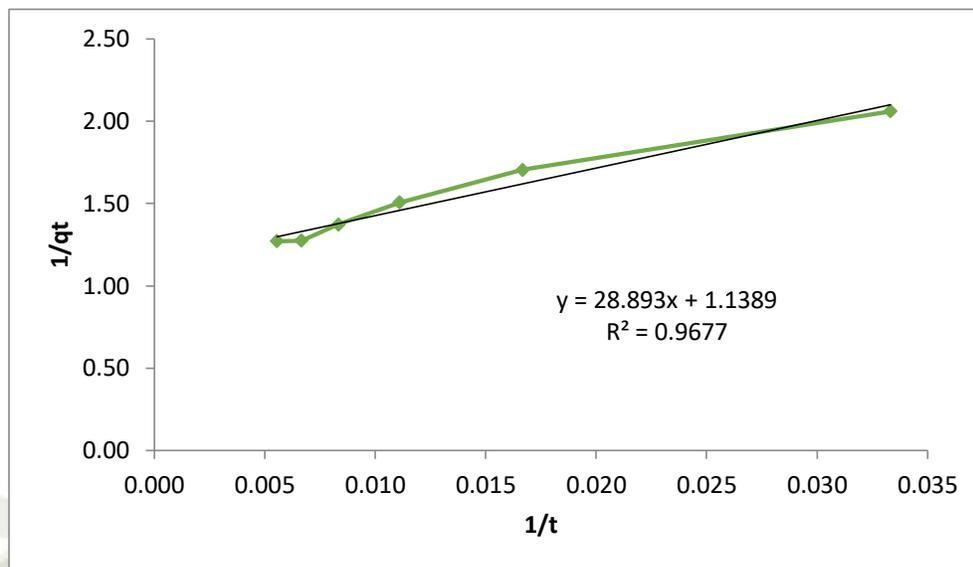


Figura N° 18. Modelo de pseudo segundo orden.

En condiciones similares *Tejada Tovar et al.* (102) $\text{pH} < 3$ y tamaño de partícula 0.425 mm en la biosorción de Cr (VI) utilizando cáscara de naranja describe un proceso de biosorción de pseudo segundo orden. De igual manera, *Albis A, et al.* (103) utilizando cáscara de yuca describe un modelo de pseudo de segundo orden a temperaturas comprendidas entre 25 – 35 °C. Sin embargo, *Hidalgo-Vázquez, et al.* (104) llegó a la conclusión de que el modelo que mejor describía el proceso de biosorción de Cd (II) y Pb (II) en el aserrín de pino fue el de Lagergren o modelo de pseudo primer orden.

3.4.6. Estudio de isotermas de biosorción de Cr (VI) por interacción con los residuos agroindustriales

Las isotermas de biosorción para Cr (VI) se realizaron a diferentes temperaturas (20, 30 y 40 °C \pm 1 °C). como se puede ver en la figura N° 19 la influencia de la concentración del biosorbente fue inversamente proporcional a la capacidad de biosorción; esto quiere decir que a medida que se aumenta la concentración de biosorbente al sistema, la capacidad de biosorción se ve notoriamente disminuida.

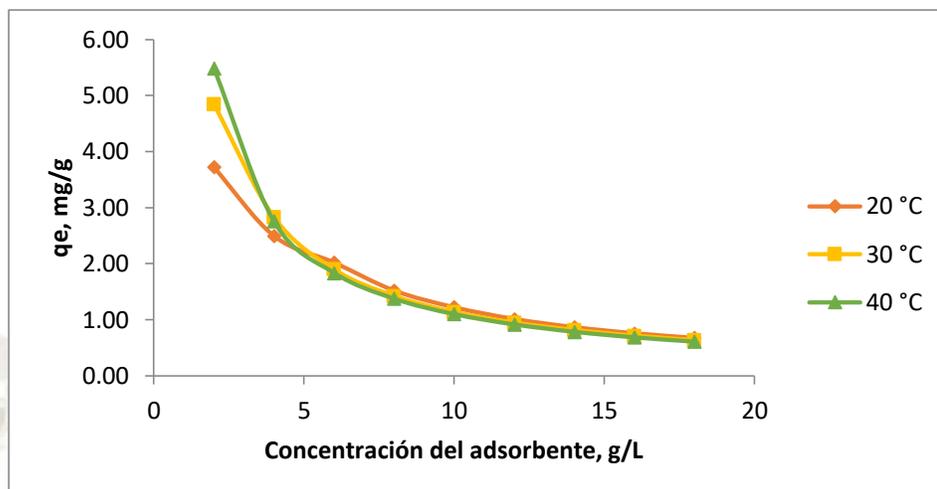


Figura N° 19. Influencia en la concentración del biosorbente en la capacidad de biosorción de Cr (VI).

El incremento en el porcentaje de la biosorción con el incremento de biosorbente es un fenómeno que se atribuye a la disponibilidad de gran superficie de área y más sitios de biosorción. Con respecto a la disminución en la capacidad de biosorción con el aumento de la concentración de biosorbente se ve relacionado con la insaturación de los sitios de biosorción durante la reacción en el proceso de biosorción. Este comportamiento es apreciable en la figura N° 20.

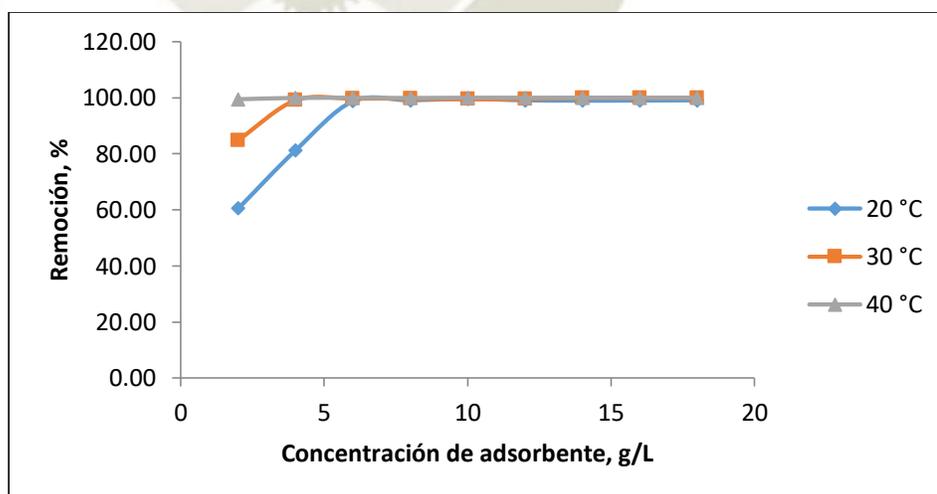


Figura N° 20. Influencia en la concentración del biosorbente en la biosorción de Cr (VI).

3.4.6.1. Isotermas de biosorción

Se evaluó el proceso de biosorción con respecto a la variación de la concentración del biosorbente y a tres diferentes temperaturas. Se empleó los datos experimentales para determinar a qué isoterma se ajustaron mejor estos, según sus ecuaciones lineales.

Tabla N° 25. Datos experimentales para isoterma de Cr(VI).

Temperatura	20 °C		30 °C		40 °C		
	[Ads], g/L	Concentración, mg/L	qe, mg/g	Concentración, mg/L	qe, mg/g	Concentración, mg/L	qe, mg/g
0		12.2969		11.4142		11.0367	
2		4.8490	3.7240	1.7259	4.8441	0.0615	5.4876
4		2.3021	2.4987	0.1009	2.8283	0.0060	2.7577
6		0.1563	2.0234	0.0310	1.8972	0.0050	1.8386
8		0.1146	1.5228	0.0375	1.4221	0.0099	1.3783
10		0.0521	1.2245	0.0583	1.1356	0.0000	1.1037
12		0.1146	1.0152	0.0469	0.9473	0.0000	0.9197
14		0.1302	0.8690	0.0035	0.8151	0.0000	0.7883
16		0.1250	0.7607	0.0000	0.7134	0.0000	0.6898
18		0.1146	0.6768	0.0000	0.6341	0.0000	0.6132

El modelo lineal de Langmuir para 20, 30 y 40 °C se observa en las figuras N° 21, 22 y 23 se calculó el coeficiente de determinación o R^2 con la finalidad de determinar qué modelo se ajusta correctamente al proceso de biosorción de cromo (VI).

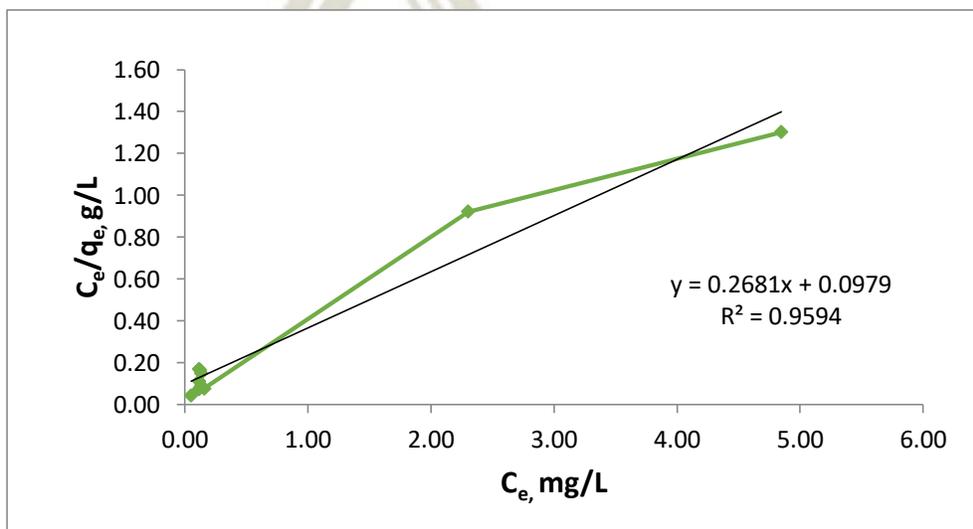


Figura N° 21. Modelo lineal de Langmuir a 20 °C.

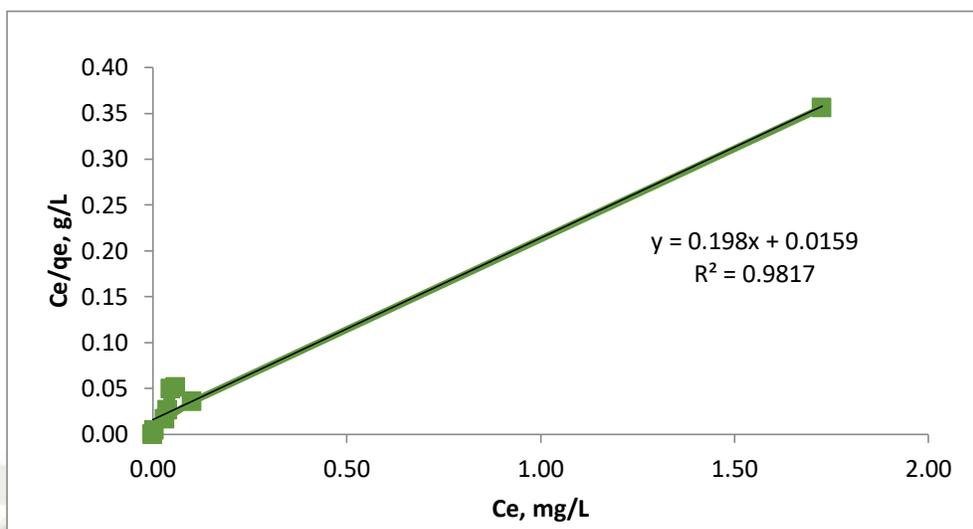


Figura N° 22. Modelo lineal de Langmuir a 30 °C.

Las 3 gráficas mantienen la tendencia de los datos experimentales y claramente se observa que ésta sigue el patrón de la isoterma de Langmuir, sin necesidad de analizar los coeficientes de determinación de cada una. Los puntos representan cada dato experimental, y los que se alejan de la línea de tendencia hacen referencia a los errores experimentales en la realización de los ensayos

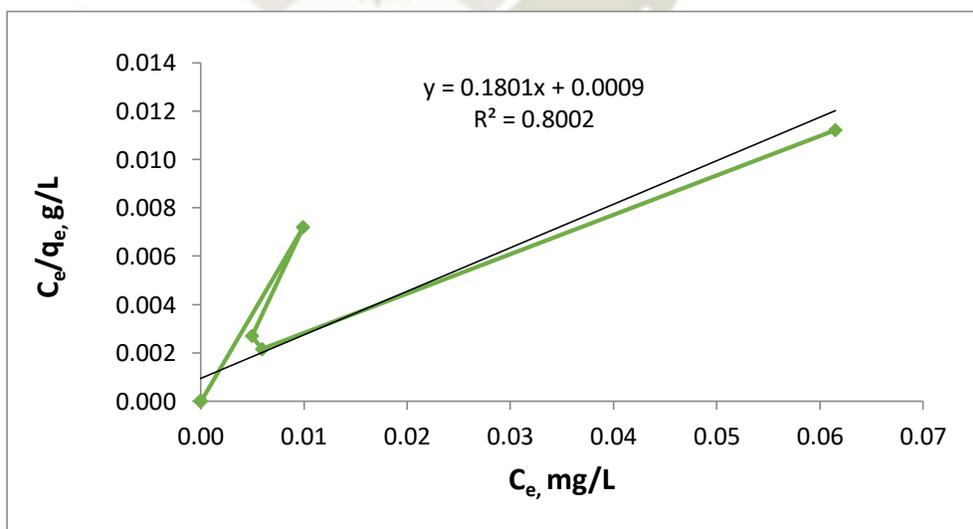


Figura N° 23. Modelo lineal de Langmuir a 40 °C.

Para el modelo lineal de Freundlich también se determinó el coeficiente de determinación o R^2 con la finalidad de determinar qué modelo se ajusta perfectamente al proceso de biosorción de cromo (VI). El modelo lineal de Freundlich para 20, 30 y 40 °C se observa en las figuras N° 24, 25 y 26.

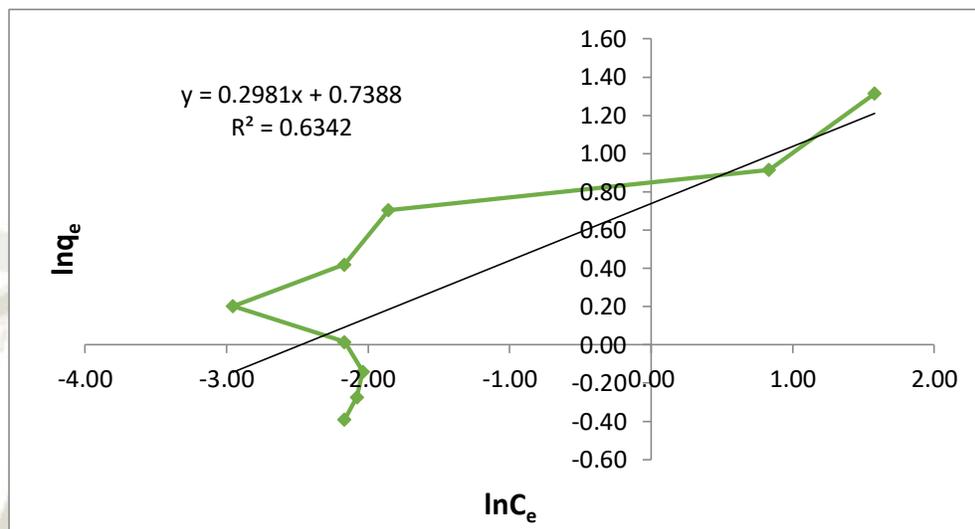


Figura N° 24. Modelo lineal de Freundlich a 20 °C

Los parámetros de ambas isotermas se observan en la tabla N° 26 que fueron calculados a partir de las ecuaciones lineales de Langmuir (Eq. 5) y Freundlich (Eq. 6)

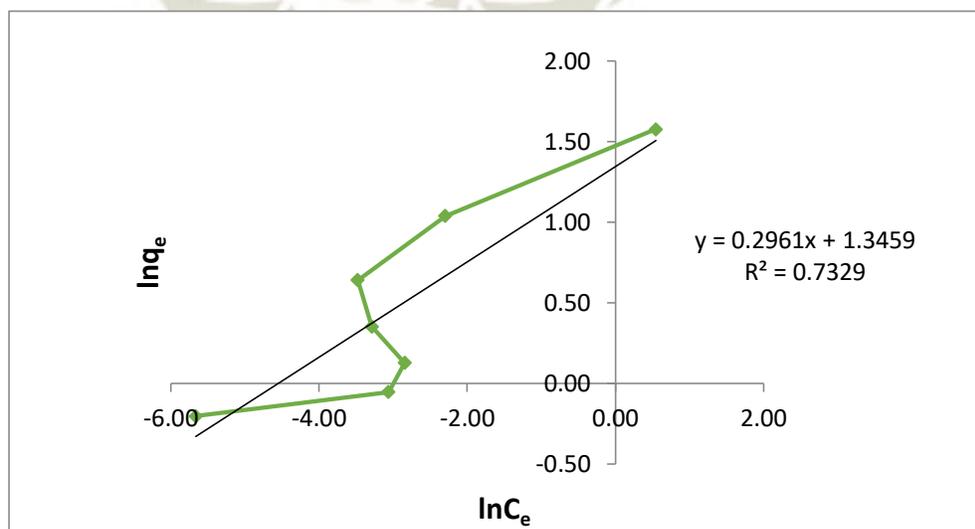


Figura N° 25. Modelo lineal de Freundlich a 30 °C.

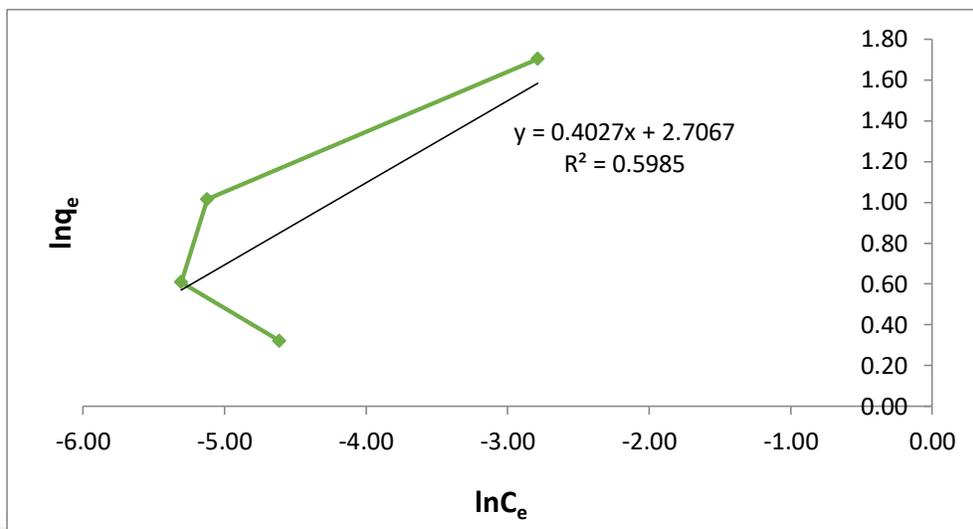


Figura N° 26. Modelo lineal de Freundlich a 40 °C.

Tabla N° 26. Parámetros de isotermas para Cr (VI) a diferentes temperaturas.

Adsorbato	Temperatura, °C	Isotermas de Biosorción					
		Langmuir			Freundlich		
		K_L , L/g	q_m , mg/g	R^2	K_F , mg/g	n	R^2
Cr (VI)	20	2.7385	3.7300	0.9504	2.0934	3.8416	0.6342
	30	12.4528	5.0505	0.9817	3.8416	3.3772	0.7329
	40	200.1111	5.5525	0.8002	14.9798	0.7329	0.5985

La utilización de los modelos de Langmuir y Freundlich son de los más frecuentemente empelados para describir la relación entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio en los sistemas de adsorción solido – liquido. (101)

Con respecto a los parámetros calculados para ambas isotermas se puede concluir que se los datos experimentales para el proceso de biosorción para Cr (VI) se ajusta correctamente al modelo de la isoterma de Langmuir con un valor de R^2 de 0.9817 a 30 °C y un valor de R^2 de 0.9504 como los valores más altos lo cual permite establecer que el proceso de biosorción se realiza en los centros activos energéticamente homogéneos tal como sucede en lo reportado por

Lavado Meza, et al. (101) en su trabajo de remoción de cromo (VI) empleando carbones preparador por activación química a partir de las astillas de eucalipto se ajusta al modelo lineal de la isoterma de Langmuir.

Tejada Tobar et al. (105), del mismo modo, determina que para la biosorción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) utilizando matrices modificadas químicamente establece que la isoterma de Langmuir describe mejor los procesos de biosorción de los distintos iones metálicos.

Otros como *Leiva R, et al.* (106) encontraron que la isoterma de Freundlich se ajusta mejor al proceso de biosorción de Cr (VI) en fibras de carbón activado, esto debido a que la superficie de las fibras de carbón activado es muy heterogénea y tiene diversos tipos de sitios activos. Así mismo *Tejada Tobar et al.* (107) utilizando material lignocelulósico modificado para la biosorción de Cr (VI) determina que el modelo se ajusta mejor a la isoterma de Freundlich esto debido a que las superficies de distintos materiales lignocelulósicos tienen superficie heterogénea

3.5. Evaluación de la biosorción de Cromo (VI) con los residuos agroindustriales dispuestos en una columna de filtración

Ensayos Preliminares

Con los valores óptimos obtenidos después del diseño experimental se procedió a realizar ensayos preliminares para la disposición de los residuos en la columna de PVC utilizando una columna de plástico de 7 cm de diámetro y 10 cm de altura, se dispuso los residuos en proporción de 75/25 en mezcla y después por capas a una altura de 3 cm. Se fijó el flujo de la bomba peristáltica en 0.125 L/min, al aumentar el flujo se produce un rebalse de la solución de Dicromato de potasio. Se realizó 2 ensayos en el primero se dispuso la colocación de los residuos por capas (chala de

maíz - cascarilla de arroz) en la proporción óptima (75/25) y en el segundo se colocó los residuos mezclados en la misma proporción anterior.

Los residuos dispuestos en mezcla obtuvieron una biosorción promedio de 92.33 % mientras que en capas se obtuvo una biosorción de 54.00 % para validar este resultado se hicieron 3 repeticiones por mezcla los resultados se pueden ver en la tabla N° 27 para los valores de concentración y remoción.

Tabla N° 27. Resultados de concentración y remoción para los ensayos preliminares.

Ensayos Preliminares								
Mezcla 75/25 - 1			Mezcla 75/25 - 2			Mezcla 75/25 - 3		
Tiempo, minutos	Concentración, mg/L	Remoción, %	Tiempo, minutos	Concentración, mg/L	Remoción, %	Tiempo, minutos	Concentración, mg/L	Remoción, %
0	13.0036	0.0000	0	12.5540	0.0000	0	11.9784	0.0000
15	0.3237	97.5104	15	0.9173	92.6934	15	0.3417	97.2779

La biosorción promedio es de 95.82 % resultados similares a los obtenidos en la matriz experimental. Con esto se corrobora que la disposición de los residuos en la columna es en mezcla y no por capas. La elección y utilización de los componentes inorgánicos se realizó viendo la turbidez inicial y final. Para cada componente inorgánico (arena fina, arena gruesa, grava) se tomó distintas alturas en la misma columna donde se hicieron los ensayos preliminares de los residuos agroindustriales. Los resultados para la elección de los componentes inorgánicos se encuentran en anexos.

Prueba en la columna de filtración

Con los valores obtenidos en los ensayos preliminares tanto para los residuos como para los componentes inorgánicos se dispuso una columna usando tubos de PVC de 8 cm de diámetro y 10 cm de altura teniendo 4 compartimientos conectados uno tras de otro en la siguiente disposición. En el primero se colocaron 6 cm de arena fina, en el segundo 4 cm de residuos agroindustriales en mezcla 75/25 (chala de maíz, cascarilla de arroz), en el tercero se dispuso 6 cm de arena gruesa y en el último compartimiento 5 cm de grava.

Tabla N° 28. Resultados de concentración y remoción Cr (VI) a 10 mg/L.

Ensayos solución de Cr (VI) a 10 mg/L						
Volumen, L	Mezcla 75/25 - 1		Mezcla 75/25 - 2		Mezcla 75/25 - 3	
	Concentración, mg/L	Remoción, %	Concentración, mg/L	Remoción, %	Concentración, mg/L	Remoción, %
0.00	9.9244	0.0000	8.8362	0.0000	11.1336	0.0000
0.50	0.1300	98.6902	0.0000	100.0000	0.0846	99.2398
1.00	0.1149	98.8425	0.0000	100.0000	0.1451	98.6967
1.50	0.1451	98.5379	0.0000	100.0000	0.1300	98.8325
2.00	0.0998	98.9948	0.0000	100.0000	0.1149	98.9682

Se realizó un ensayo donde se le hizo pasar 2 L de solución de Cr (VI) a 10 mg/L tomando muestra cada 500 mL, la concentración final de cromo se determinó con ayuda del espectrofotómetro UV/VIS a una longitud de onda de 540 nm. Obteniéndose los siguientes resultados. Los ensayos se hicieron por triplicado



Figura N° 27. Diseño final de la columna de filtración conteniendo los residuos agroindustriales y los componentes inorgánicos.

Posteriormente se realizó el mismo ensayo variando la cantidad inicial de concentración de cromo (VI) de 10 a 20 mg/L tomando muestra cada 500 mL para un volumen final de 2 L realizando el ensayo por triplicado obteniendo los siguientes resultados.

Tabla N° 29. Resultados de concentración y remoción Cr (VI) a 20 mg/L.

Ensayos solución de Cr (VI) a 20 mg/L						
Volumen, L	Mezcla 75/25 - 1		Mezcla 75/25 - 2		Mezcla 75/25 - 3	
	Concentración, mg/L	Remoción, %	Concentración, mg/L	Remoción, %	Concentración, mg/L	Remoción, %
0.00	18.9009	0.0000	21.4551	0.0000	18.6378	0.0000
0.50	0.4180	97.7887	0.4180	98.0519	0.4180	97.7575
1.00	0.2477	98.6896	0.2477	98.8456	0.2477	98.6711
1.50	0.0310	99.8362	0.0310	99.8557	0.0310	99.8339
2.00	0.0619	99.6724	0.0619	99.7114	0.0619	99.6678

Los residuos dispuestos en una columna de filtración tienen una elevada capacidad de biosorción para concentraciones de cromo (VI) de 10 mg/L y para 20 mg/L esto nos permite concluir que la biomasa es una buena alternativa para la implementación de filtros a escala industrial con capacidad de remover Cr (VI) de soluciones acuosas a flujo continuo. Tal como reporta *Cobos, O, et al. (77)* utilizando hojas de café como residuos agroindustrial utilizando también componentes inorgánicos para la biosorción de Cr (VI) para efluentes provenientes de la industria de curtiembres a una escala de laboratorio.

Conclusiones

Primera Se logró evaluar el proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando residuos agroindustriales de la región Arequipa como la cascarilla de arroz y la chala de maíz obteniendo valores por encima del 90 % de remoción de iones de Cr (VI) con una proporción de 75/25 de los residuos agroindustriales (Chala de maíz y cascarilla de arroz) con un tamaño de partícula menor a 0.420 mm.

Segunda. Se caracterizó fisicoquímicamente el efluente proveniente de la industria de curtido de cueros, encontrándose que todos los valores exceden los límites máximos permisibles (exceso entre 700 y 1000 %) de acuerdo a DS N° 003-2002-PRODUCE por lo que el efluente se encuentra altamente contaminado.

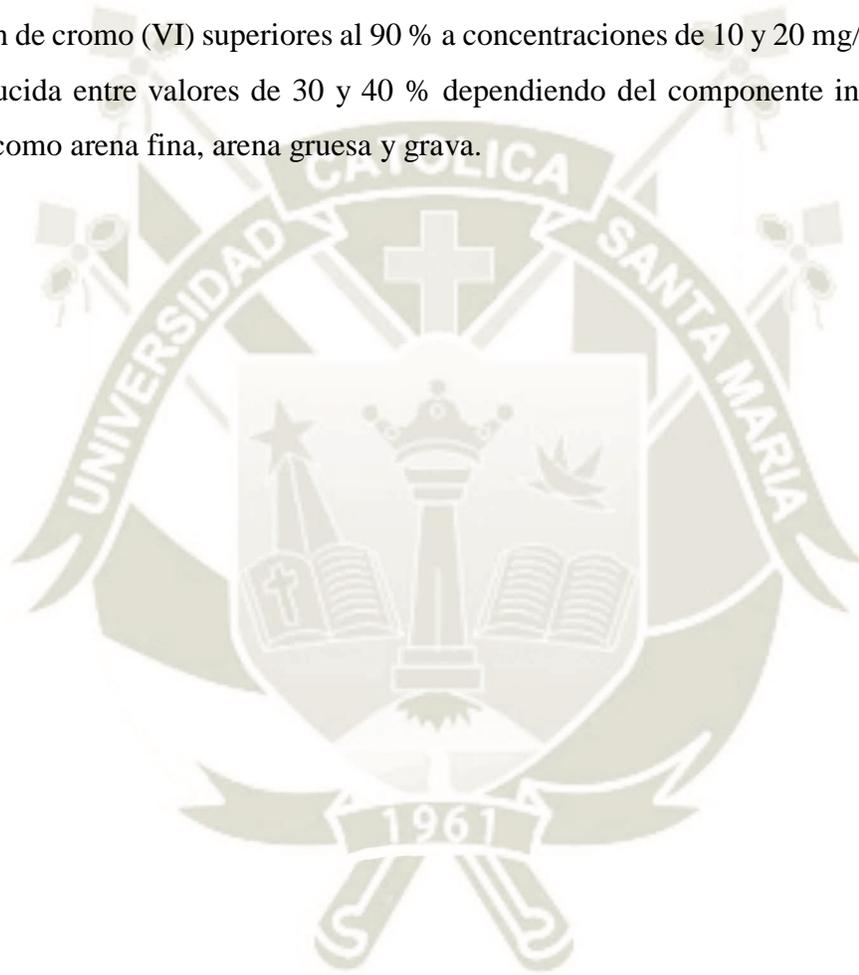
Tercera. Se realizó la caracterización de los residuos agroindustriales por Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier por transmisión (FTIR-MIR) las bandas comprendidas a 3408 cm^{-1} (grupo hidroxilo) no presentan alteraciones, por lo que no hay diferencias significativas en los grupos funcionales involucrados antes y después de la biosorción de cromo (VI), se observó cambio en las superficies de los residuos a través de microfotografías obtenidas utilizando microscopio electrónico de barrido (SEM).

Cuarta. Se validó el método espectrofotométrico de la 1,5-Difenilcabazida para Cr (VI) encontrándose un método lineal con un valor de ($R^2 = 0.9964$), preciso (% RSD = 1.9255), exacto (% de recuperación = 98.3347) y que posee un límite de detección (0.0172 mg) y cuantificación (0.0241 mg) amplio.

Quinta. El efecto de pH determinó que la biosorción se ve favorecida a un valor de 2 o inferior, en cuanto al tamaño de partícula se obtuvieron mejores resultados con un tamaño menor a 0.420 mm, el pretratamiento de los residuos no favorece la biosorción. En cuanto al

modelo cinético se ajusta al de pseudo segundo orden indicando que se produce una quimiosorción, el modelo de isothermas lineales se correlaciona con Langmuir, en el cual se establece que la biosorción de los iones de cromo (VI) se realiza en los sitios activos de los residuos agroindustriales.

Sexta. Los residuos agroindustriales dispuestos en una columna presentan porcentajes de biosorción de cromo (VI) superiores al 90 % a concentraciones de 10 y 20 mg/L y la turbidez se ve reducida entre valores de 30 y 40 % dependiendo del componente inorgánico de la columna como arena fina, arena gruesa y grava.



Recomendaciones

- Realizar un análisis bromatológico y termogravimétrico complementado las pruebas ya realizadas sobre los residuos agroindustriales para lograr una caracterización estructural.
- Evaluar el proceso de biosorción de otros iones metálicos provenientes de otros efluentes industriales con la utilización de los mismos residuos.
- Evaluar un posible escalamiento del proceso para su implementación en industria

Bibliografía

1. Campos-Medina E. Estudio de la adsorción de cromo hexavalente utilizando como biomaterial la Ectodermis de Opuntia. Quivera Revista de Estudios Territoriales. 2008;10(1):16-31.
2. Duarte E, Verbel JO, Jaramillo BE. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosán obtenido de desechos de camarón. Scientia et Technica. 2009;2(42).
3. Garcés Jaraba LE, Coavas Romero SC, Tejada Tovar CA. Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales: Universidad de Cartagena; 2012.
4. Tejada-Tovar C, Villabona-Ortiz Á, Garcés-Jaraba L. Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. Tecnológicas. 2015;18(34):109-23.
5. S.A.C. FLYSA. Evaluación Ambiental Preliminar (EVAP) de la curtiembre CUR LIB S.A.C. 2017
6. Dirección de Investigación DeIyTT. Evaluación para la Sustitución de procesos y/o Productos Químicos para la Producción Limpia en la Industria de Curtiembres Lima Vigilancia Tecnológica e Inteligencia Competitiva - Cuero y Calzado 2018.
7. Canales CC. Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector de curtidos. In: Carrasco ARI, editor.: Ministerio de Medio Ambiente/ Secretaría General de Medio Ambiente/ Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental 2003.
8. Kato E. Manual de buenas prácticas ambientales para la curtiembre en Centroamérica: CIATEC; 2006.
9. Woodford C. Water pollution: an introduction 2019. Available from: <https://www.explainthatstuff.com/waterpollution.html>.
10. Denchak M. Water Pollution: Everything You Need to Know 2018. Available from: <https://www.nrdc.org/stories/water-pollution-everything-you-need-know>.
11. CENTERS EP. What Is Water Pollution? 2017. Available from: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/water/>.

12. WWF. What is water pollution?2019. Available from: https://wwf.panda.org/knowledge_hub/teacher_resources/webfieldtrips/water_pollution/.
13. Laboy-Nieves EN, Schaffner FC, Abdelhadi A, Goosen MF. Environmental management, sustainable development and human health: CRC Press; 2008.
14. Martínez YM. Análisis económico y ambiental de la contaminación por nitratos en el regadío: Universidad de Zaragoza; 2002.
15. Sánchez CH, González L, Armendáriz R, Mesa JC, El-Mousati NB-C, de la Torre AH. Trihalometanos en aguas de consumo humano. Revista de Toxicología. 2011;28(2):109-14.
16. Reyes Y, Vergara I, Torres O, Lagos MD, Jimenez EEG. Contaminación por metales pesados: Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D. 2016;16(2):66-77.
17. Gil MJ, Soto AM, Usma JI, Gutiérrez OD. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción+ limpia. 2013;7(2).
18. Cornelis R, Nordberg M. General chemistry, sampling, analytical methods, and speciation. Handbook on the Toxicology of Metals: Elsevier; 2007. p. 11-38.
19. Duffus JH. " Heavy metals" a meaningless term?(IUPAC Technical Report). Pure and applied chemistry. 2002;74(5):793-807.
20. Tchounwou PB, Yedjou CG, Patlolla AK, Sutton DJ. Heavy metal toxicity and the environment. Molecular, clinical and environmental toxicology: Springer; 2012. p. 133-64.
21. Lenntech. Water Treatment Solutions: Heavy Metals2017. Available from: <https://www.lenntech.com/processes/heavy/heavy-metals/heavy-metals.htm>.
22. Adefris Adal SWW. Heavy Metal Toxicity2018. Available from: <https://emedicine.medscape.com/article/814960-overview#showall>.
23. Enfermedades ApStyeRd. Resumen de Salud Pública: Cromo. 2012.
24. Bajza Z, Vrcek IV. Water quality analysis of mixtures obtained from tannery waste effluents. Ecotoxicology and Environmental Safety. 2001;50(1):15-8.
25. Hossain KFB, Sikder MT, Rahman MM, Uddin MK, Kurasaki M. Investigation of chromium removal efficacy from tannery effluent by synthesized chitosan from crab shell. Arabian Journal for Science and Engineering. 2017;42(4):1569-77.

26. Oh YJ, Song H, Shin WS, Choi SJ, Kim Y-H. Effect of amorphous silica and silica sand on removal of chromium (VI) by zero-valent iron. *Chemosphere*. 2007;66(5):858-65.
27. Eskin M. Chromium: Is It Essential and Is It Safe?2016.
28. Doisy R, Streeten D, Freiberg J, Schneider A. Chromium metabolism in man and biochemical effects. *Trace elements in human health and disease*. 2013;2:79-104.
29. Escobar AFS, Valencia RNA. Tratamiento de agua residual procedente de la industria de curtiembres mediante humedales subsuperficiales usando zantedeschia aethiopica. *AVANCES: Investigación en Ingeniería*. 2014;11(1):121-6.
30. Kornaros M, Lyberatos G. Biological treatment of wastewater from a dye manufacturing company using a trickling filter2006. 95-102 p.
31. Del Pozo R, Diez V. Organic matter removal in combined anaerobic–aerobic fixed-film bioreactors. *Water Research*. 2003;37(15):3561-8.
32. Newcombe G, Drikas M, Hayes R. Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Water Research*. 1997;31(5):1065-73.
33. Netzahuatl-Muñoz AR, Pineda-Camacho G, Barragán-Huerta BE, Cristiani-Urbina E. Evaluación de la cáscara del aguacate para la remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas. *Revista CENIC Ciencias Químicas*. 2010;41.
34. Verdugo J. Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara de la mandarina (citrus reticuata var. Clementina): Tesis para obtención de título de Ingeniero ambiental. Cuenca, Ecuador ...; 2017.
35. Manrique Pino PL. Optimización de la producción de carbón activado a partir de cascarilla de arroz y su uso en la adsorción de cromo (VI).
36. Eggs N, Salvarezza S, Azario R, Fernández N, García MdC. Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en ciencias e ingeniería*. 2012;3(3):141-51.
37. Garzón JM, Rodríguez-Miranda JP, Hernández-Gómez C. Aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible. *Universidad y Salud*. 2017;19(2):309-18.

38. González Rojas E, Jakeline Gutiérrez Cepeda Bsc S, Alexandra Rey Leon J, Soto C. Biotransformación de metales pesados presentes en lodos ribereños de los ríos Bogotá y Tunjuelo 2010. 195 p.
39. Dávila P. MS, Mendoza V. , Patiño V. , Pinzón J. , Gil P. & Rondón D. Biosorción de metales pesados. Latin American Journal of Science Education. 2016.
40. Cartaya OE, Reynaldo I, Peniche C, Garrido M. Empleo de polímeros naturales como alternativa para la remediación de suelos contaminados por metales pesados. Revista internacional de contaminación ambiental. 2011;27(1):41-6.
41. Katusich OyR, Stella Materiales Naturales Alternativos para la Remoción de Hidrocarburos en Suelos. Materiales en Adsorción y Catálisis. 2016:5 - 12
42. Rangel VMM, Martínez-Flores HE, Martínez RC, Cuevas RA. Biosorción de arsenico (v) utilizando residuos de limón (Citrus aurantifolia var. swingle).
43. Rodríguez A, Pacheco NC, Cárdenas JF, Tovar J, Martínez VM, Acosta I. Bioadsorción de cromo (vi) en solución acuosa por la biomasa de amaranto (amaranthus caudatus). Avances en Ciencias e Ingeniería. 2017;8(2).
44. Cabrera L. Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara del tomate de árbol (Solanum betaceum). Recuperado a partir de <http://dspaceups.edu.ec/handle/123456789/14460>. 2017.
45. Otiniano García M, Tuesta Collantes L, Robles Castillo H, Luján Velázquez M, Chávez Castillo M. Biorremediación de cromo VI de aguas residuales de curtiembres por Pseudomonas sp y su efecto sobre el ciclo celular de Allium cepa. Rev Med Vallejana. 2007;4(1):32-42.
46. Acosta I, López, V., Coronado, E., Cárdenas, J.F. y Martínez V.M. Remoción de Cromo (VI) por la biomasa de la cáscara de Tamarindo (Tamarindus indica). Revista de Biotecnología y Bioingeniería. 2010:11-23.
47. Rubio C, Márquez A, Suárez S, Duca G. Efecto de Factores Físicos y Químicos sobre la Remediación de Residuos Sólidos Contaminados con Cr (VI) por Aspergillus niger: Mecanismo de Detoxificación.
48. Benitez-Campo N. Producción limpia y biorremediación para disminución de la contaminación por cromo en la industria de curtiembres. Ambiente y sostenibilidad. 2013;1:25-31.

49. Chur Pérez G. Evaluación del uso de la cascarilla de arroz como agregado orgánico en morteros de mampostería. Trabajo de Graduación) Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala. 2010.
50. Prada-Matiz A, Castillo CEC. La descomposición térmica de la cascarilla de arroz: una alternativa de aprovechamiento integral. Orinoquia. 2010;14(2):155-70.
51. Rzaşa S, Owczarzak W. Methods for the granulometric analysis of soil for science and practice. Polish Journal of Soil Science. 2015;46(1):1.
52. Varón Cemargo J. Diseño, construcción y puesta a punto de un prototipo de quemador para la combustión continua y eficiente de la cascarilla de arroz. El Hombre y la Máquina. 2005(25).
53. Flores HD. Guía técnica: El cultivo del maíz p. 42.
54. Paliwal RL. El maíz en los trópicos: mejoramiento y producción: Food & Agriculture Org.; 2001.
55. Guacho E. Caracterización agro-morfológica del maíz (*Zea mays* L.) de la localidad San José de Chazo. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba. 2014.
56. America Pd. Residuos del cultivo de maíz 2006. Available from: <http://www.pasturasdeamerica.com/utilizacion-forrajes/residuos-agricolas/maiz/>.
57. De Carvalho Mendes CA, De Oliveira Adnet FA, Leite MCAM, Furtado C, Maria F. Chemical, physical, mechanical, thermal and morphological characterization of corn husk residue 2015. 727-35 p.
58. Lozano Rivas WA. Una nueva manera de potabilizar el agua. Revista Acodal. 2004:25-9.
59. Arango Ruíz Á. La biofiltración, una alternativa para la potabilización del agua. 2004.
60. Arboleda Valencia J, Soto R, Arnul RT. Teoría y práctica de la purificación del agua. 2000.
61. Stevenson DG. Water treatment unit processes: World Scientific; 1997.
62. Agunbiade FO, Olu-Owolabi BI, Adebowale KO. Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. Bioresource Technology. 2009;100(19):4521-6.

63. Kornaros M, Lyberatos G. Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;136(1):95-102.
64. Doan H, Lohi A. Intermittent aeration in biological treatment of wastewater. *Am J Eng Appl Sci*. 2009;2(2):260-7.
65. Cloete TE, Muyima NYO. *Microbial Community Analysis*: IWA Publishing; 1997.
66. Haydar S, Aziz J, Ahmad M. Biological treatment of tannery wastewater using activated sludge process. *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016.
67. Méndez R, Vidal G, Lorber K, Márquez F. *Producción limpia en la industria de curtiembre*. Compostela: Ediciones Servicio de Publicacións e Intercambio Científico da USC. 2007.
68. Asaye K. Evaluation of selected plant species for the treatment of tannery effluent in a constructed wetland system. Unpublished Thesis), AAU, Addis Ababa Avilable at: en wikipedia.org/wiki/ITRC. 2009.
69. Padmavathiamma PK, Li LY. Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2007;184(1-4):105-26.
70. Reeves RD. Nickel and zinc accumulation by species of *Thlaspi* L., *Cochlearia* L., and other genera of the Brassicaceae. *Taxon*. 1988:309-18.
71. DIGESA. *Muestreo de Efluentes y Cuerpos Receptores en el Marco de la Autorización Sanitaria de Vertimiento 2006*.
72. Severiche-Sierra C, García HG. Verificación analítica para las determinaciones de cromo hexavalente en aguas por espectrofotometría. *Revista Ingenierias USBmed*. 2013;4(1):22-6.
73. Herrera GMD, Anaguano AH, Suarez DG. Caracterización estructural de la cascarilla de arroz modificada como adsorbente alternativo y eficiente para la remoción de Cr (VI) en solución. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental (RIAA)*. 2015;4(1):22-9.
74. Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Martín-Lara M, Tenorio G. Efecto de diferentes tratamientos químicos en las características sorbentes de residuos derivados de la industria olivarera. *Afinidad*. 2010;67(548).

75. Cascaret Carmenaty DA, Pérez Silva RM, Aguilera I, Calzado Lamela O. Validación interna del método espectrofotométrico por adecuación, para la determinación de cromo (VI) en aguas residuales. *Revista Cubana de Química*. 2010;22(3).
76. Rodríguez MG, Martínez SA, Tello L, editors. Efecto del la cantidad de cromo hexavalente y el ph en la remocion de cr 6 en un reactor electroquimico de electrodos rotatorios. *Memorias Técnicas Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*; 2000.
77. Cobos Ofh, Londoño Jfa, Garcia Lcf. Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros. *Dyna*. 2009;76(160):107-19.
78. Jain M, Garg V, Kadirvelu K. Chromium (VI) removal from aqueous system using *Helianthus annuus* (sunflower) stem waste. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(1):365-72.
79. Doria Herrera GM, Valencia Uribe GC, Hormaza Anaguano A, Gallego Suárez D. Estudio preliminar de la cascarilla de arroz modificada y su efecto en la adsorción de Cr (VI) en solución. *Producción+ Limpia*. 2016;11(1):103-16.
80. Tovar CT, Ortiz AV, Paternina ER. Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomásas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *Revista Ion*. 2015;28(1).
81. Herrejón Figueroa ML, Limón Rodríguez B, Martínez Miranda V. Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. *Ingenierías*. 2008;11(41):24-31.
82. Ramírez AR, Benítez-Campo N. Tolerancia y reducción de cromo (VI) por *Bacillus cereus* B1, aislado de aguas residuales de una curtiembre. *Revista de Ciencias*. 2013;17(2):51-63.
83. Curi MA. Evaluación de la actividad proteolítica y lipolítica de cepas para el tratamiento de efluentes de curtiembre. *Industrial Data*. 2014;17(1):65-70.
84. Barba-Ho LE, Ballesteros YV, Patiño PJ, Callejas CR. Impacto generado por los vertimientos de las curtiembres en corrientes superficiales usando pruebas de toxicidad. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente*. 2013(12):79-90.

85. Srivastava S, Agrawal SB, Mondal MK. Characterization, isotherm and kinetic study of Phaseolus vulgaris husk as an innovative adsorbent for Cr (VI) removal. Korean Journal of Chemical Engineering. 2016;33(2):567-75.
86. Santamaria JAG, Lopez Lag. Adsorción de cr (vi) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja.
87. Tejada Tovar C, Herrera A, Núñez Zarur J. Remoción de plomo por biomasas residuales de cáscara de naranja (Citrus sinensis) y zuro de maíz (Zea mays). 2016.
88. Bansal M, Garg U, Singh D, Garg V. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. Journal of hazardous materials. 2009;162(1):312-20.
89. Naiya TK, Singha B, Das SK. FTIR study for the Cr (VI) removal from aqueous solution using rice waste. International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering (IPCBE). 2011;10:114-9.
90. Rios CA, Rodríguez YM, Salinas LP, Vargas LY. Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial: BSAA. 2012;10(1):146-56.
91. Bavan S, Channabasappa MK. Finite Element Analysis of a Natural Fiber (Maize) Composite Beam 2012.
92. Wang H, Xu X, Fei R, Zhou W. Removal of phosphate and chromium (VI) from liquids by amine-crosslinked nano-Fe₃O₄ biosorbent derived from corn straw 2016.
93. de Zegarra YC, Atencio HB, Ticona J. Validación del método espectrofotométrico para la determinación de cromo total en efluentes de tenerías. Revista de la Sociedad Química del Perú. 2005;71(2):124-31.
94. Herrera GMD, Anaguano AH, Suarez DG. Cascarilla de arroz: material alternativo y de bajo costo para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo (vi). Gestión y ambiente. 2011;14(1):73-83.
95. Vargas-Nieto C, Carriazo J, Castillo E. Estudio de materiales adsorbentes de bajo costo para remover Cr (VI) de efluentes acuosos. Ingeniería e Investigación. 2011;31(1):154-62.
96. K. Singh K, Hasan S, Talat M, K. Singh V, K. Gangwar S. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran 2009. 113-21 p.

97. Tejada Tovar C, Villabona Ortiz Á, Jiménez Villadiego M. Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretratados químicamente. *Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica*. 2017;20(1):139-47.
98. Cobos OFH, Cataño DL, Hernández HE. Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción desorción con algas marinas. *Scientia et technica*. 2005;3(29):115-20.
99. Torres L, Cárdenas JF, Moctezuma MdG, Martínez VM, Acosta I. Remoción de cromo hexavalente por la cascara de Plátano (*Musa cavendishii*). *Química Hoy*. 2012;2(A).
100. Acosta Arguello HA, Barraza Yance CA, Albis Arrieta AR. Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) como biosorbente: Estudio cinético. *Ingeniería y Desarrollo*. 2017;35(1):58-76.
101. Lavado Meza C, Sun Kou MdR, Recuay Arana N. Remoción de cromo (VI) empleando carbones preparados por activación química a partir de las astillas de eucalipto. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2012;78(1):14-26.
102. Tejada Tovar C, Quiñones Bolaños E, Tejada Benitez L, Marimón Bolivar W. Adsorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascara de naranja (*Citrus sinensis*). *Producción+ Limpia*. 2015;10(1):9-21.
103. Albis A, Cajar LV, Domínguez MI. Análisis cinético de la adsorción de Cr (VI) en soluciones acuosas a concentraciones de 10-20 mg/L con el uso de cáscara de yuca amarga (*Manihot esculenta*). *Prospectiva*. 2015;13(2):64-71.
104. R Hidalgo-Vázquez A, Alfaro Cuevas Villanueva R, Marquez-Benavides L, Cortés-Martínez R. Cadmium and lead removal from aqueous solutions using pine sawdust as biosorbent2010.
105. Tovar CT, Ortiz AV, Paternina ER. Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente. *Revista Prospectiva*. 2014;12(2):7-17.
106. Leyva R, Flores JV, Díaz PE, Berber MS. Adsorción de Cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Información tecnológica*. 2008;19(5):27-36.
107. Tejada CN. Biosorción de cromo (VI) en aguas usando material lignocelulósico modificado. *Revista Educación en Ingeniería*. 2014;9(17):86-97.

Anexos



Figura N° 1. Procesamiento de los residuos agroindustriales.

Tabla N° 1 Matriz experimental para el proceso de biosorción de Cr (VI)

Dosis de biosorbente	Concentración inicial de Cromo	Tamaño de partícula	Proporción de biosorbente (chala/cascarilla)	Absorbancia	Concentración	Remoción de Cromo
g/L	mg/L	mm	g/g		mg/L	%
10	10	p	0.3/0	0.005	0.044	99.606
10	10	p	0/0.3	0.176	1.563	86.126
5	10	g	0.15/0	0.252	2.237	80.135
5	10	m	0.0375/0.1125	0.408	3.622	67.837
5	10	m	0/0.15	0.513	4.555	59.560
5	20	p	0.15/0	0.381	2.003	89.471
5	10	g	0/0.15	0.514	4.564	59.481
5	20	g	0.075/0.075	0.855	4.495	76.373
5	20	m	0.0375/0.1125	0.831	4.368	77.036
5	20	p	0.075/0.075	0.615	3.233	83.005
10	20	g	0.075/0.225	0.601	3.159	83.392
10	20	p	0.075/0.225	0.388	2.040	89.278
10	20	m	0.225/0.075	0.225	1.183	93.782
5	10	p	0.1125/0.0375	0.224	1.989	82.342
5	20	p	0.1125/0.0375	0.558	2.933	84.580
10	10	g	0.075/0.225	0.325	2.886	74.380
10	10	g	0/0.3	0.455	4.040	64.132
5	10	p	0.0375/0.1125	0.409	3.631	67.758
5	20	g	0.15/0	0.762	4.006	78.943
5	10	m	0.1125/0.0375	0.272	2.415	78.558
10	10	g	0.225/0.075	0.118	1.030	91.007
5	20	m	0.075/0.075	0.661	3.475	81.728
10	20	g	0.225/0.075	0.412	2.166	88.611
10	10	p	0.075/0.225	0.159	1.388	87.882
5	10	m	0.075/0.075	0.341	2.977	74.012
5	10	m	0.15/0	0.232	2.025	82.319
5	20	g	0.0375/0.1125	0.999	5.252	72.385
10	20	g	0.15/0.15	0.581	3.055	83.939
5	20	m	0.1125/0.0375	0.574	3.018	84.133
10	20	p	0/0.3	0.468	2.461	87.063
10	20	m	0/0.3	0.728	3.828	79.876
10	10	p	0.15/0.15	0.056	0.489	95.732
10	10	m	0.15/0.15	0.091	0.794	93.065
10	10	g	0.3/0	0.049	0.428	96.266

5	20	g	0.1125/0.0375	0.793	4.169	78.079
10	10	m	0.075/0.225	0.257	2.244	80.414
10	20	g	0.3/0	0.301	1.583	91.679
5	10	g	0.0375/0.1125	0.511	4.461	61.056
10	10	g	0.15/0.15	0.284	2.479	78.356
10	20	m	0.3/0	0.146	0.768	95.964
10	20	p	0.225/0.075	0.192	1.009	94.693
10	20	m	0.075/0.225	0.594	3.123	83.580
5	20	p	0/0.15	0.778	4.090	78.494
10	20	p	0.3/0	0.047	0.247	98.701
10	10	m	0.3/0	0.015	0.131	98.857
10	10	m	0.225/0.075	0.034	0.297	97.409
5	10	g	0.1125/0.0375	0.387	3.378	70.506
5	10	p	0.15/0	0.216	1.886	83.538
10	20	p	0.15/0.15	0.228	1.199	93.697
5	20	m	0.15/0	0.526	2.766	85.460
10	20	m	0.15/0.15	0.424	2.229	88.279
5	20	g	0/0.15	1.150	6.046	68.211
5	10	p	0/0.15	0.440	3.841	66.467
10	10	p	0.225/0.075	0.054	0.471	95.885
5	10	g	0.075/0.075	0.408	3.562	68.906
5	10	p	0.075/0.075	0.344	3.003	73.783
5	20	p	0.0375/0.1125	0.805	4.232	77.747
10	10	m	0/0.3	0.422	3.684	67.839
10	20	g	0/0.3	0.913	4.800	74.762
5	20	m	0/0.15	1.105	5.810	69.455

Leyenda

Tamaño de partícula

p	pequeña	< 0.420 mm
m	mediana	1.19 - 0.420 mm
g	grande	> 1.19 mm

Tabla N° 2 Resultados de turbidez para los componentes inorgánicos del biofiltro.

Componente inorgánico	Profundidad, m	Turbidez inicial, FTU	Turbidez final, FTU	Promedio de turbidez, FTU	Remoción de turbidez, %	Promedio de remoción de turbidez, %
Arena fina	0.02	12.4	7.89	7.95	35.89	34.45
			7.22			
			8.1			
			8.59			
		12.4	8.81	8.43	32.00	
			7.87			
			8.35			
			8.7			
		12.4	9.18	8.00	35.46	
			7.6			
			7.59			
			7.64			
	0.03	12.4	8.83	7.80	37.14	
			6.59			
			7.82			
			7.94			
		12.4	7.49	7.81	37.02	
			7.86			
			7.95			
			7.94			
		12.4	7.4	7.67	38.15	
			7.59			
			7.91			
			7.78			
0.04	12.4	9.39	7.52	39.38		
		6.51				
		7.34				
		6.83				
	12.4	6.91	7.53	39.25		
		8.43				
		7.43				
		7.36				
	12.4	6.87	7.19	42.00		
		6.96				
		7.36				
		7.36				

			7.58			
		12.4	6.13	6.20	49.98	48.40
			5.97			
			6.22			
			6.49			
		12.4	6.68	6.68	46.11	
			6.45			
			6.86			
			6.74			
		12.4	6.24	6.31	49.11	
			5.89			
			6.43			
			6.68			
Grava	0.02	13.08	12.57	11.95	8.68	
			12.62			
			11.93			
			10.66			
			9.17	9.22	8.27	9.81
				8.12		
				7.82		
				7.92		
			9.17	8.05	8.21	10.52
				8.09		
				8.31		
				8.37		
	0.03	13.08	11.28	10.75	17.85	
			11.03			
			10.61			
			10.06			
			13.08	10.53	10.89	16.78
				10.9		
				11.44		
				10.67		
		9.17	8.18	8.25	10.09	
			8.06			
			8.08			
			8.66			
0.04	9.92	8.45	7.97	19.63		
		8.13				
		7.72				
		7.59				
	9.92	7.77	7.34	26.01		

Arena gruesa	0.05	8.69	6.95	8.16	6.13	13.85
			7.03			
			7.61			
		8.63				
		8.08				
		7.31				
		8.61				
	8.86	7.02	7.14	7.88	11.09	
			6.65			
			7.55			
			6.73			
	8.86	8.00	7.88	8.00	9.68	
			9.26			
			7.49			
			6.88			
0.02	5.65	5.15	8.29	5.28	6.50	
			7.76			
			8.5			
			7.46			
	5.65	5.28	5.17			
			5.29			
			4.99			
5.55	4.46	5.15	4.46	19.59		
		5.62				
		5.28				
		5.1				
0.03	8.99	8.75	5.13	8.12	9.65	
			4.51			
			4.48			
			4.46			
	8.99	8.12	9.55			
			8.92			
			8.34			
	8.99	8.30	8.18			
			8.71			
7.86						
8.99	8.30	8.1				
		7.82				
		8.44				
8.99	8.30	7.82				
		8.24				

		8.71			
	8.99	8.86	8.53	5.17	
		8.55			
		8.1			
		8.59			
0.04	8.08	7.81	6.69	17.23	13.37
		6.92			
		6.22			
		5.8			
	8.08	7.35	6.65	17.70	
		6.71			
		6.34			
		6.2			
0.05	8.08	6.95	6.14	24.04	22.52
		6.43			
		5.73			
		5.44			
	8.08	6.39	5.82	27.94	
		5.97			
		5.51			
		5.42			
	6.47	5.8	5.46	15.57	
		5.64			
		5.28			
		5.13			

