

# UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Facultad de Ciencias Farmacéuticas,  
Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



**“Remoción de cromo (VI) en medio acuoso utilizando el endocarpio del  
fruto de la *Olea europaea* (Olivo), aplicando un análisis factorial 2<sup>4</sup>”**

*Tesis presentada por la Bachiller:*

*Dávila Carazas, Celsa Derenisse*

*Para optar el título profesional de*

**INGENIERA BIOTECNÓLOGA**

*Asesor:*

*Dr. José Villanueva Salas*

**AREQUIPA - PERÚ  
2017**

## Dedicatoria

*Agradezco a mi **Divino Niño Jesús**; porque gracias a su bendición y protección he podido llegar a cumplir esta meta tan importante en mi vida personal y profesional, por enseñarme a tener paciencia y fe en su voluntad, a pesar del tiempo.*

*“Tu bendición me acompañe hoy y siempre Amén”*

- ***Gracias Mamá Mercedes, Carazas Tapia, Gracias Papa Javier, Dávila Flores; y Gracias hermanita Mónica, Dávila Carazas.***

*Que con tanto esfuerzo y sacrificio me brindaron la oportunidad de estudiar para poder ser alguien en la vida. Por su amor, apoyo, paciencia, dedicación, sacrificio y confianza en mí a lo largo de mi desenvolvimiento en la carrera, sin ustedes en mi vida no lo hubiera logrado.*

- ***Gracias a los Amores de mi Vida ; James, Castro Fuentes y mi Hijo bello Ángel Javier, Castro Dávila.***

*Por su amor, por sus palabras de aliento, por su comprensión, por caminar y aprender esta nueva vida juntos y por no dejar que me rinda ahora ni nunca.*

- ***Gracias a toda mi Familia ( Papa Pedro, Mama Nelly, Tios y Tias, Primos y Primas)***

*Por sus palabras de aliento y buenos deseos.*

- ***Gracias mi Mejor amiga Kerty, Tejada Sánchez y Compañera Rosario, Benegas Llanos***

*Amigas que siempre estuvieron conmigo en todo momento apoyándome para cumplir con esta meta tan importante.*

- ***Gracias al Doctor José Villanueva Salas***

*Por su consideración, apoyo, tiempo, dedicación durante el desarrollo de esta meta tan importante*

*“Mi Título Profesional”.*

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XIX</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>6</b>
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>6</b>
1.1. CROMO.....	6
1.1.1. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DEL CROMO.....	8
1.1.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL CROMO.....	11
1.1.3. TOXICIDAD.....	11
1.1.3.1. Efectos del cromo sobre la salud. ....	14
1.1.3.2. Efectos ambientales del cromo. ....	16
1.2. APLICACIONES DEL CROMO .....	20
1.3. OLIVO ( <i>Olea Europaea</i> ).....	21
1.3.1. ENDOCARPIO O PARED DEL HUESO .....	22
1.3.2. NATURALEZA DEL ADSORBENTE.....	25
1.3.2.1. Celulosa.....	26
1.3.2.2. Hemicelulosa.....	27
1.3.2.3. Lignina .....	28
1.4. ASPECTOS DE LA ADSORCIÓN.....	29
1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN. ....	31
1.6. ISOTERMA DE ADSORCIÓN. ....	34
1.7. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN. ....	35
1.8. RESIDUOS DEL OLIVAR COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS .....	41
1.9. DISEÑO FACTORIAL. ....	43

<b>CAPITULO II .....</b>	<b>45</b>
<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
2.1. LUGAR DE EJECUCIÓN.....	45
2.2. MATERIALES .....	45
2.3. MÉTODOS. ....	47
2.3.1. RECOLECCIÓN DEL ADSORBENTE.....	47
2.3.2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE.....	47
2.3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ADSORBENTE....	49
2.3.4. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) POR EL MÉTODO ESPECTOFOTOMETRICO. ....	49
2.3.5. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	51
2.3.5.1 Linealidad.....	51
2.3.5.2 Precisión.....	54
2.3.5.3 Determinación de los Límites de detección y cuantificación.....	54
2.3.6. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO. ....	56
2.3.7. DETERMINACIÓN DE CROMO (VI).....	58
2.3.8. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CROMO (VI) .....	58
2.3.9. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.....	60
2.3.9.1. Modelo matemático de primer orden. ....	61
2.3.9.2. Modelo matemático de segundo orden. ....	61
2.3.10. DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN PARA EL CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO. ....	62
2.3.10.1. Modelo de Isoterma Freundlich. ....	63
2.3.10.2. Modelo de Isoterma de Langmuir. ....	63
2.3.11. DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO. ....	64
2.4. FLUJOGRAMA DE ACTIVIDADES. ....	69

<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>70</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>70</b>
3.1. RECOLECCIÓN DEL ADSORBENTE. ....	70
3.2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE.....	70
3.3. CARACTERIZACIÓN FISIQUÍMICA DEL ADSORBENTE. ....	71
3.4. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) POR EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.....	74
3.5. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....	77
3.5.1. Linealidad.....	77
3.5.2. Precisión.....	78
3.5.3. Determinación de los Límites de detección y cuantificación.....	79
3.6. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO ( <i>Olea europaea</i> ). ....	82
3.7. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN. ....	85
3.7.1. Modelo matemático de primer orden. ....	85
3.7.2. Modelo matemático de segundo orden. ....	90
3.8. DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO.....	96
3.8.1. Modelo de isoterma de Freundlich.....	98
3.8.2. Modelo de isoterma de Langmuir. ....	99
3.9. ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL.....	103
3.9.1. Adsorción tipo Batch.....	103
3.9.2. Resultados de la eficiencia del proceso de remoción (%). ....	104
3.9.3. Resultado de los parámetros estadísticos para un diseño de 2 <sup>4</sup> .....	107
3.9.4. Ecuación del modelo. ....	110
3.9.5. Resultado del Test de Student. ....	111
3.9.6. Análisis de la varianza (ANOVA). ....	113
3.9.7. Adecuación del modelo.....	115
3.9.8. Resultado de los efectos significativos de las variables en el proceso de adsorción.....	121
3.9.9. Grafica de superficie de respuesta tridimensional y de contorno. ....	123
3.9.10. Optimización de respuesta (Valores óptimos). ....	127

<b>CAPÍTULO IV .....</b>	<b>128</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>128</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>130</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>131</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>139</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA N° 1.	Aspecto físico del cromo puro.....	6
FIGURA N°2.	Especies de Cr (VI) dependiendo del pH. ....	10
FIGURA N°3.	Diagrama de distribución de especies del cromo. ....	10
FIGURA N° 4.	Ciclo ambiental del cromo (III) y cromo (VI).....	17
FIGURA N°5.	Fuentes de contaminación ambiental. ....	20
FIGURA N°6.	Plantación de Olivo .....	21
FIGURA N°7.	Sección transversal del fruto del olivo. ....	22
FIGURA N°8.	Estructura de adsorbente poroso y no poroso y su influencia en el tipo de adsorción.....	25
FIGURA N°9.	Estructura química de la celulosa. ....	26
FIGURA N°10.	Estructura química de los xilanos.....	27
FIGURA N°11.	Estructura química de la lignina.....	28
FIGURA N° 12.	Gráfica del modelo Langmuir, Freundlich y Lineal.....	36
FIGURA N° 13.	Gráfica del modelo Langmuir. ....	38
FIGURA N° 14.	Adsorción química modelo Langmuir.....	39
FIGURA N° 15.	Gráfica del modelo Freundlich.....	40
FIGURA N° 16.	Representación gráfica del mecanismo de adsorción del cromo (VI).....	41
FIGURA N° 17.	Endocarpio del fruto del olivo.....	47
FIGURA N° 18.	Trituración fina con mortero .....	48
FIGURA N° 19.	Material tamizado de tamaño 250 $\mu\text{m}$ (izquierda) y tamaño 1000 $\mu\text{m}$ (derecha). ....	48
FIGURA N° 20.	Espectrofotómetro UV-VIS AGILENT CARY 60. ....	51
FIGURA N° 21.	Jar Test. ....	57
FIGURA N° 22.	Portafiltro para jeringa de polipropileno de 13 mm. ....	57
FIGURA N° 23.	Estructura de acomplexante 1,5-difenilcarbazida. ....	58
FIGURA N° 24.	Agitación en el Jar Test. ....	59
FIGURA N° 25.	Frascos rotulados con muestra a analizar. ....	59
FIGURA N° 26.	Muestras a ser analizadas en el espectrofotómetro. ....	60

FIGURA N° 27.	Polvo de endocarpio del fruto del olivo ( <i>Olea europaea</i> ) de 250 $\mu\text{m}$ (Izquierda) y 1000 $\mu\text{m}$ (Derecha). .....	71
FIGURA N° 28.	Complejo de la difenilcarbazona con el cromo (III). .....	75
FIGURA N° 29.	Gráfico de curva de calibración de cromo (VI) por método espectrofotométrico. ....	76
FIGURA N° 30.	Gráfico de calibración para la determinación de la desviación estándar de cromo (VI).....	80
FIGURA N° 31.	Proceso de adsorción con el Jar Test. ....	82
FIGURA N° 32.	Remoción porcentual de cromo VI (mg/L) con el endocarpio del fruto del olivo ( <i>Olea europaea</i> ).....	85
FIGURA N° 34.	Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 40 mg/L.....	88
FIGURA N° 35.	Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 10 mg/L.....	92
FIGURA N° 36.	Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 40 mg/L.....	92
FIGURA N° 37.	Influencia de las concentraciones de cromo (VI) en la capacidad de adsorción “ $q_1$ ” y $q_2$ ” (mg Cr/g endocarpio del fruto del olivo).....	95
FIGURA N° 38.	Modelo de Freundlich para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente el endocarpio del fruto del olivo.....	99
FIGURA N° 39.	Modelo de Langmuir para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente el endocarpio del fruto del olivo.....	100
FIGURA N° 40.	Comparación del modelo de Freundlich y Langmuir para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente endocarpio del fruto del Olivo.....	101
FIGURA N° 41.	Principales efectos en el Porcentaje de Remoción. ....	106
FIGURA N° 42.	Efectos principales para porcentajes de remoción de cromo (VI) .....	107

FIGURA N° 43.	Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre la eficiencia de la remoción de cromo (VI).....	112
FIGURA N° 44.	Interacción para el Porcentaje de Remoción Adsorbido de Cromo (VI).....	119
FIGURA N° 45.	Interacción entre los Efectos para el Porcentaje Adsorbido. ....	119
FIGURA N° 46.	Gráfico de probabilidad normal para porcentaje de remoción.....	120
FIGURA N° 47.	Gráfica de respuesta para los factores concentración-pH sobre el % de remoción de cromo (VI). A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos.....	124
FIGURA N° 48.	Gráfica de respuesta para los factores concentración-dosis sobre el % de remoción de cromo (VI). A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos.....	125
FIGURA N° 49.	Gráfica de respuesta para los factores dosis-pH sobre el % de remoción de cromo (VI). ....	126

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA N° 1.	Aplicación del cromo a nivel industrial.....	7
TABLA N° 2.	Propiedades Químicas .....	11
TABLA N° 3.	Niveles de toxicidad del cromo en distintas especies.....	18
TABLA N°4.	Límites Máximos Permisibles de efluentes para alcantarillado para actividades industriales (Decreto Supremo N°003.2002-PRODUCE). .....	19
TABLA N° 5.	Composición del fruto del olivo en % del peso seco.....	23
TABLA N°6.	Comparación del contenido de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio con el resto de residuos del olivar. ....	24
TABLA N° 7.	Contenido lignocelulosico de árboles y residuos agrarios. (Según TAPPI (Technical Association for the Pulp, Paper and Converting Industry).....	29
TABLA N° 8.	Preparación de soluciones para la curva de calibración. ....	50
TABLA N° 9.	Parámetros del proceso de adsorción.....	57
TABLA N° 10.	Factores Altos y Bajos. ....	65
TABLA N° 11.	Principales efectos para el análisis del diseño factorial. ....	66
TABLA N° 12.	Tamices normalizados por la A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico del adsorbente.....	71
TABLA N°13.	Comparación de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio del fruto del olivo.....	72
TABLA N°14.	Comparación Teórico – Práctico de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio del fruto del olivo.....	73
TABLA N° 15.	Datos para la cuantificación de Cromo (VI).....	75
TABLA N° 16.	Datos de la pendiente o linealidad. ....	77
TABLA N° 17.	Datos de la variable independiente o de proporcionalidad. ...	77
TABLA N° 18.	Valores orientativos del coeficiente de variación para la repetitividad del método. ....	78
TABLA N° 19.	Parámetro establecido en el proceso de adsorción.....	83
TABLA N° 20.	Concentraciones halladas en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 10 ppm de cromo (VI) .....	83

TABLA N° 21.	Concentraciones halladas en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 40 ppm de cromo (VI). .....	84
TABLA N° 22.	Resultados experimentales y teóricos del proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo de primer orden a una concentración de 10 ppm. ....	86
TABLA N° 23.	Resultados experimentales y teóricos del proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo de primer orden a una concentración de 40 ppm. ....	87
TABLA N° 24.	Parámetros calculados en el modelo matemático de primer orden con todas las concentraciones de cromo (VI). ....	89
TABLA N° 25.	Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo matemático de segundo orden a una concentración de 10 ppm. ....	91
TABLA N° 26.	Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo matemático de segundo orden a una concentración de 40 ppm. ....	91
TABLA N° 27.	Parámetros calculados en el modelo matemático de segundo orden con todas las concentraciones de cromo (VI). ....	93
TABLA N° 28.	Resultados del proceso de adsorción encontrados en los modelos matemáticos de primer y segundo orden. ....	95
TABLA N° 29.	Resultado de las cantidades de sustancias adsorbidas por cada tiempo en estudio “qt” obtenidas a partir de cromo (VI). ....	97
TABLA N° 30.	Resultados obtenidos en la isoterma de Freundlich a diferentes concentraciones de cromo (VI) (10, 15,20, 25, 30, 35 y 40 ppm). ....	98
TABLA N° 31.	Resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir a diferentes concentraciones de cromo (VI) (10, 15,20, 25, 30, 35 y 40 ppm). ....	100
TABLA N° 32.	Parámetros calculados en la isoterma de Langmuir y Freundlich .....	101
TABLA N° 33.	Parámetros calculados en la isoterma de Langmuir y Freundlich. ....	102

TABLA N° 34.	Factores Altos y Bajos. ....	103
TABLA N° 35.	Principales efectos para el análisis del diseño factorial. ....	104
TABLA N° 36.	Porcentajes de remoción obtenidos con los cuatro factores combinados. ....	105
TABLA N° 37.	Parámetros estadísticos para un diseño de 24. ....	108
TABLA N° 38.	Parámetros estadísticos para un diseño 24 - Modelo refinado. ....	109
TABLA N° 39.	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI). ....	113
TABLA N° 40.	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en el modelo refinado .....	114
TABLA N° 41.	Análisis de varianza – Adecuación del modelo. ....	116
TABLA N° 42.	Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en el modelo refinado – Adecuación del modelo. ....	118
TABLA N° 43.	Optimización para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en la región experimental para el modelo refinado. ....	127

## ÍNDICE DE ECUACIONES

- (Ec.1). Ecuación de Modelo Cinético de Primer Orden.
- (Ec.2). Ecuación de Modelo Cinético de Segundo Orden.
- (Ec.3). Ecuación de Isoterma de Adsorción.
- (Ec.4). Ecuación de Modelo de Isoterma de Langmuir.
- (Ec.5). Ecuación de Modelo de Isoterma de Freundlich.
- (Ec.6). Ecuación de la Prueba T de Student.
- (Ec.7). Ecuación de Varianza residual.
- (Ec.8). Ecuación de la Varianza de la pendiente.
- (Ec.9). Ecuación de la Pendiente.
- (Ec.10). Ecuación de intervalos de confianza de la pendiente.
- (Ec.11). Ecuación de la Prueba de T de Student – Test de proporcionalidad.
- (Ec.12). Ecuación del termino independiente.
- (Ec.13). Ecuación de varianza residual del termino independiente.
- (Ec.14). Ecuación de intervalos de confianza para el termino independiente.
- (Ec.15). Ecuación del coeficiente de variación.
- (Ec.16). Ecuación del límite de detección.
- (Ec.17). Ecuación del límite de cuantificación.
- (Ec.18). Ecuación del Modelo Matemático de Primer Orden.
- (Ec.19). Ecuación del Modelo Matemático de Segundo Orden.
- (Ec.20). Ecuación de la Isoterma de Adsorción.
- (Ec.21). Ecuación de Modelo de Isoterma de Freundlich.
- (Ec.22). Ecuación de Modelo de Isoterma de Langmuir.
- (Ec.23). Ecuación de factor constante de separación adimensional “ $R_L$ ”.
- (Ec.24). Ecuación de eficiencia de remoción.
- (Ec.25). Ecuación del límite de Detección (LOD).
- (Ec.26). Ecuación del límite de Cuantificación (LQD).
- (Ec.27). Ecuación del Modelo codificado empleado de  $2^4$  para el diseño factorial.
- (Ec.28). Ecuación del Modelo codificado sustituyendo los coeficientes de regresión.
- (Ec.29). Ecuación del Modelo codificado sustituyendo la expresión de regresión.

**(Ec.30).** Ecuación del Modelo codificado con los coeficientes de regresión del modelo refinado.

**(Ec.31).** Ecuación del Modelo codificado con los coeficientes de regresión del modelo refinado – Adecuación del modelo.

**(Ec.32).** Ecuación del Modelo refinado en la adecuación del modelo sustituyendo los valores altos (+1) y bajos (-1).

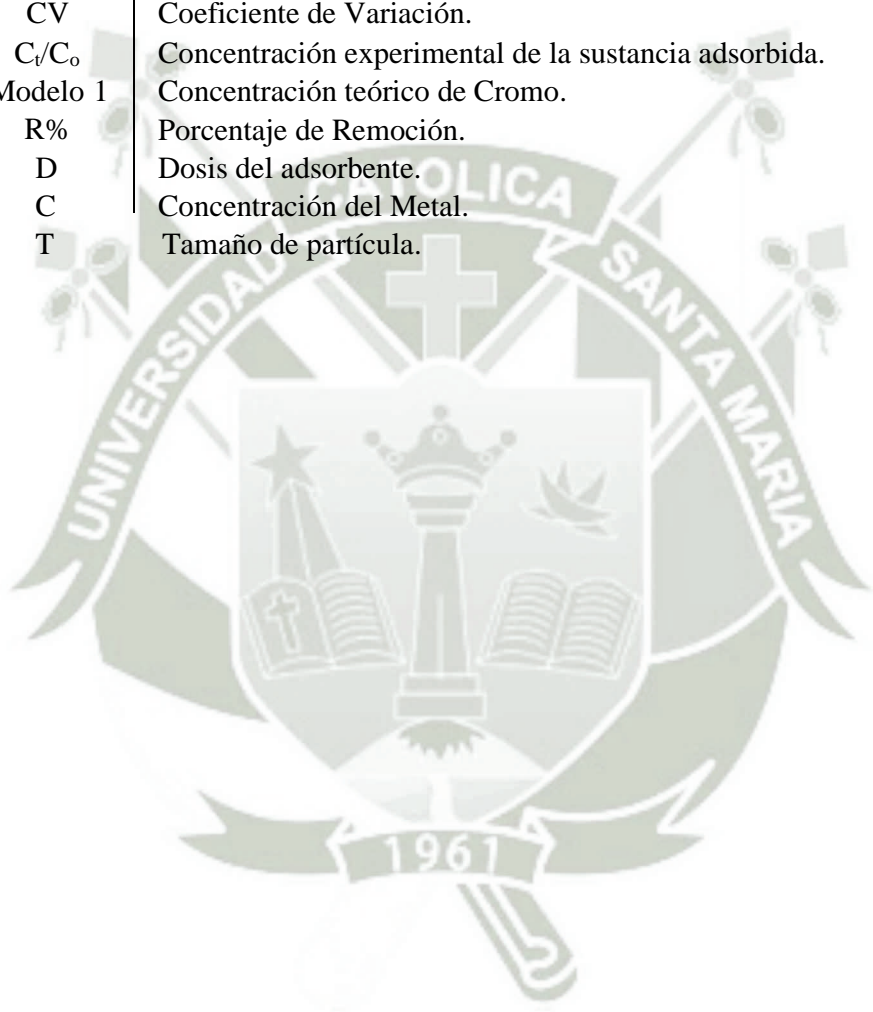
**(Ec.33).** Ecuación del Modelo refinado en la adecuación del modelo sustituyendo los parámetros (pH, concentración, dosis y tamaño) según los valores altos (+1) y bajos (-1).



## NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DEFINICIÓN
$q_t$	Cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio. (mg/g).
$C_o$	Concentración inicial del ion metálico en solución. (mg/L).
$C_t$	Concentración del ion metálico en solución para cada tiempo en estudio. (mg/L).
$V$	Volumen de la solución. (L).
$m$	Cantidad de adsorbente adicionado. (g).
$q_e$	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio. (mg/g).
$K_F$	Constante de Freundlich (energía de unión) (debe de ser mayor a 1) (medida de la capacidad de adsorción. (mg/g). (L/mg) <sup>1/n</sup>
$C_e$	Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio.
$n$	Constante de Freundlich (caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción).(mg/L)
$q_{max}$	Cantidad máxima de sustancia adsorbida para formar monocapa completa en la superficie (capacidad de adsorción).(mg/g)
$K_L$	Constante de Langmuir relacionado con la afinidad entre los sitios de enlace y la energía de adsorción. (L/mg).
ppm	Partes por millón. (mg/L).
[Cr]	Concentración de Cromo (ppm).
$q_{-1}$	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio ( $q_e$ ). (mg/g).
$K_{-1}$	Constante de adsorción de Primer Orden (velocidad de adsorción). (min <sup>-1</sup> )
$T$	Tiempo de contacto (min).
$q_{-2}$	Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio ( $q_e$ ).(mg/g).
$K_{-2}$	Constante de adsorción de Segundo Orden. (velocidad de adsorción) (min <sup>-1</sup> )
$\beta_2$	Constante de segundo Orden.
$R_L$	Factor constante de separación adimensional.
$y = mx + b$	Ecuación General de la recta $Y = a + bx$ .
$a$	Coefficiente de posición (donde la línea se cruza con el eje Y).
$b$	Gradiente o pendiente (cuán inclinada es la línea).
$R^2$	Coefficiente de determinación o regresión (cercano a +1 indica que tanto se ajusta la línea de regresión a los datos).
$Y_{bl}$	Estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.
$S_{bl}$	Desviación estándar de la respuesta. ( $Y_{bl}$ ) a concentración cero en la curva de calibración obtenida.
LOD	Límite de Detección. (mg/L)
LQD	Límite de Cuantificación. 10 veces la desviación estándar. (mg/L)

CV	Coeficiente de variación. f Factor de respuesta.
S	Desviación Estándar de una muestra.
S <sub>b</sub>	Desviación estándar de la pendiente de la recta de regresión.
S <sub>a</sub>	Desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de regresión.
S <sup>2</sup>	Varianza.
S <sup>2</sup> <sub>xy</sub>	Varianza residual.
n	Tamaño muestral.
T <sub>exp</sub> t-	Student experimental.
T <sub>tablas</sub> t-	Student tablas.
X	Media de x.
CV	Coeficiente de Variación.
C <sub>i</sub> /C <sub>o</sub>	Concentración experimental de la sustancia adsorbida.
Modelo 1	Concentración teórico de Cromo.
R%	Porcentaje de Remoción.
D	Dosis del adsorbente.
C	Concentración del Metal.
T	Tamaño de partícula.



## RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la capacidad del endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo) como adsorbente de cromo (VI), los cuales fueron recolectados del Distrito de Yauca - Provincia de Caravelí – Departamento de Arequipa, esta materia prima se cultiva para el consumo comestible y la producción del aceite de oliva en dicho lugar.

En el estudio del proceso se desarrolló un análisis espectrofotométrico para determinar las concentraciones de cromo (VI) presente, se utilizó el método de la difenilcarbazida con el cual se obtuvo un límite de detección “LOD” de 0.001 mg/L y el límite de cuantificación “LQD” de 0.0085 mg/L; lo que indica que a valores por debajo de estas concentraciones el cromo (VI) no fue detectable, ni cuantificable por el método utilizado.

Los factores considerados para realizar la cinética de adsorción fueron pH (2), tamaño de partícula (250 $\mu$ m) y cantidad de adsorbente (1.0 g) los cuales se probaron a distintas concentración (10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg/L) con agitación constante de 150 rpm en el Jar Test. Al evaluar la cinética de adsorción utilizando los modelos matemáticos de primer orden y segundo orden determinó el mecanismo de la reacción, además, que predijo el tiempo en que el adsorbato fue removido, después de evaluar los datos experimentales se resuelve que el modelo matemático que describe mejor el proceso de adsorción del cromo (VI) es el modelo de segundo orden con un coeficiente de determinación de “R<sup>2</sup>” 0.973, una velocidad de adsorción “K<sub>2</sub>” de 0.473 min<sup>-1</sup> y una

cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio del fruto de olivo en equilibrio " $q_e$ " de 4.376 mg/g, también se evaluó la eficiencia del adsorbente y sus propiedades a través de las isothermas de adsorción de Langmuir y Freundlich obteniendo una cantidad máxima adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio del fruto de olivo, siendo la isoterma de adsorción de Freundlich el que mejor se ajustó a los datos con un coeficiente de determinación de " $R^2$ " 0.956, obteniendo una capacidad de adsorción " $K_F$ " de 1.757 g/L, una intensidad de adsorción " $n$ " de 8.305, estos valores señalan la aplicabilidad y viabilidad del endocarpio del fruto de olivo para la remoción de cromo (VI), siendo esta una adsorción de tipo física.

Se realizó el análisis factorial a partir de dieciséis experimentos con todas las combinaciones posibles de las variables, de acuerdo a sus niveles altos y bajos: pH (2 y 6), tamaño de partícula (250  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$ ), cantidad del adsorbente (1 g/L y 3 g/L), concentración inicial del metal (10 ppm y 40 ppm) los resultados fueron analizados utilizando **MINITAB 16.0**, el cual determinó que las mejores condiciones para una buena adsorción de cromo (VI) fueron cantidad del adsorbente 3 g (61.54 %), pH 2 (77.99 %), concentración de cromo (VI) de 10 ppm (62.11 %) y tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$  (57.98 %), además la eficiencia de remoción de cromo (VI) utilizando endocarpio del fruto de olivo como adsorbente determinó que el pH es el efecto más significativo en la remoción de cromo (VI). De esta forma se está frente a una alternativa viable, ya que la metodología aplicada es sencilla, de muy bajo costo y factible, lográndose con ello descontaminar efluentes que contengan concentraciones de cromo (VI), que resultan ser muy tóxicos y dañan el ecosistema.

De acuerdo a la optimización de respuesta (valores óptimos), para obtener un porcentaje de adsorción de cromo (VI) igual a 100 % los valores óptimos hallados fueron cantidad del adsorbente 3.0 g, pH 2, concentración 10.0 ppm y tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$ .

**Palabras Claves:** *Endocarpio, olivo, cromo, adsorción, adsorbente, adsorbato.*

## ABSTRACT

In the research capacity endocarp the fruit of *Olea europaea* (Olive) as adsorbent chromium (VI), which were collected from yauca district evaluates, Caravelí Province, Department of Arequipa, this raw material is grown for edible consumption and production of olive oil therein.

In the study of spectrophotometric analysis process it was developed to determine the concentrations of chromium (VI) present diphenylcarbazide method with which a detection limit "LOD" of 0.001 mg / L and the limit of quantitation was obtained was used "LQD" of 0.0085 mg / L; indicating that to values below these concentrations chromium (VI) was not detectable or quantifiable by the method used.

Factors considered for the adsorption kinetics were pH (2), particle size (250 $\mu$ m), and amount of adsorbent (1.0 g) which different concentration (10, 15, 20, 25, 30, 35 were tested and 40 mg / L) with constant stirring at 150 rpm Jar Test. In assessing the adsorption kinetics models using first order and second order determined the reaction mechanism also predicted the time when the adsorbate was removed, after evaluating the experimental data it is resolved that the mathematical model describing best the adsorption of chromium (VI) is the second order model with a coefficient of determination "R<sup>2</sup>" 0.973, a rate of adsorption "K<sub>2</sub>" of 0.473 min<sup>-1</sup> and an adsorbed amount of chromium (VI) per unit endocarp of the fruit of Olivo in balance "q<sub>2</sub>" of 4.376 mg / g, efficiency of the adsorbent and its properties are also evaluated through adsorption isotherms of Langmuir and Freundlich obtaining maximum adsorbed amount of chromium (VI) per unit endocarp of the fruit of Olivo, being the Freundlich

adsorption isotherm that best fit the data with a coefficient of determination " $R^2$ " 0.956, obtaining an adsorption capacity " $K_F$ " of 1.757 g / L, an intensity of adsorption " $n$ " of 8,305, these values indicate the applicability and feasibility of Endocarp Olive fruit for the removal of chromium (VI), this being a physical adsorption type.

Factor analysis is performed from sixteen experiments with all possible combinations of the variables, according to its highs and lows: pH (2 and 6), particle size (250 microns to 1000 microns), amount of adsorbent ( 1 g / 1 and 3 g / L), initial metal concentration (10 ppm and 40 ppm) results were analyzed using MINITAB 16.0, which determined that the best conditions for a good absorption of chromium (VI) were quantity of adsorbent 3 g (61.54%), pH 2 (77.99%), concentration of chromium (VI) of 10 ppm (62.11%) and particle size of 250 microns (57.98%), and the removal efficiency chromium (VI) using endocarp olivo as the fruit of adsorbent determined that the pH is the most significant effect on the removal of chromium (VI). This way you are facing a viable alternative, because the methodology is simple, very inexpensive and feasible, thereby achieving decontaminating effluents containing concentrations of chromium (VI), which are very toxic and damage the ecosystem.

Optimization according to the response (optimal values), to obtain a percentage adsorption chromium (VI) equal to 100% the optimum values found were quantity of adsorbent 3.0 g , pH 2, concentration 10.0 ppm and particle size 250 microns.

**Keywords:** Endocarp, olive, chrome, adsorption, adsorbent, adsorbate.

## INTRODUCCIÓN

El impacto sobre el medio ambiente es una preocupación que debe tener toda persona ya que cada una aporta algo de degradación al medio mientras interactúa con él, además con el crecimiento poblacional, más personas generan una mayor utilización de recursos y generación de residuos.<sup>79</sup>

En los últimos años se ha registrado un aumento progresivo de la presencia de metales pesados en aguas residuales como consecuencia del incremento en el uso de algunos de ellos en los procesos de manufactura.<sup>32</sup>

Las fuentes importantes de contaminación de cromo son aquellas relacionadas con el ambiente ocupacional. Con el crecimiento de las actividades industriales, las fuentes de contaminación del medio por cromo y otros metales han aumentado considerablemente. Las principales actividades que involucran la contaminación de cromo son la minería y la industria. Los principales compuestos que tienen interés por su valencia en el ambiente son los trivalentes ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y los hexavalentes ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).<sup>27</sup>

La remoción de metales pesados de aguas residuales plantea un problema de difícil solución debido a que no son biodegradables y usualmente presentan una elevada toxicidad para los organismos acuáticos de los cuerpos receptores. El cromo es un contaminante ampliamente difundido en el ambiente proveniente de industrias metalúrgicas, cromados, curtiembres y químicas. Este metal puede acumularse en la flora y fauna e ingresar a la cadena alimentaria humana originando diferentes trastornos y enfermedades. Los estados de oxidación del cromo más comúnmente encontrados en la naturaleza son cromo (III) y cromo (VI) principalmente bajo la forma de los aniones cromato, cromato ácido o dicromato.<sup>79</sup>

Cada uno de ellos tiene propiedades químicas y biológicas diferentes. El cromo (VI) es muy soluble y tóxico debido principalmente a sus propiedades oxidantes y penetra rápidamente a las células provocando alteraciones potencialmente cancerígenas en el ADN. Se ha encontrado que el cromo (VI) presenta una alta mutagenicidad en ensayos

in-vitro empleando bacterias, levaduras y células humanas (EPA 1998a). Por su parte, el cromo (III) es un oligoelemento relacionado con el factor de tolerancia a la glucosa (GTF) el cual es un complejo cromo (III)-ácido nicotínico; la FDA recomienda una ingesta diaria de cromo (III) de 120  $\mu\text{g}/\text{d}$ . En general se sabe que el cromo (III) es mucho menos tóxico que el cromo (VI); sin embargo hay relativamente pocos estudios con relación a la toxicidad del cromo (III) exclusivamente, muchos de los cuales son estudios epidemiológicos.<sup>79</sup>

En la actualidad se han estudiado muchos métodos para la remoción de cromo en estado iónico, presente en aguas residuales industriales, como lo son: intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción / precipitación química / sedimentación, en la mayoría de los casos resultan costosos y/o ineficientes, especialmente cuando la concentración de estos iones es muy baja. De acuerdo con lo anterior, surgen tecnologías emergentes tales como la bioadsorción, proceso que consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta), a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico.<sup>32</sup>

Lo anterior refleja la importancia de buscar una solución económicamente viable y eficiente para resolver esta problemática.

La bioadsorción con biomasa residual resulta ser una técnica novedosa; entre sus ventajas se destacan ser un proceso muy rápido, eficaz y menos costoso frente al tratamiento de grandes volúmenes de efluentes con bajas concentraciones de metales.<sup>32</sup>

Un proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (adsorbente) y la fase líquida (solvente, que es normalmente el agua) que contiene las especies disueltas que van a ser bioadsorbidas (adsorbato, estos son iones metálicos). Debido a la gran afinidad del adsorbente por las especies del adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido (adsorbente). La afinidad del adsorbente por el adsorbato determina su distribución entre la fase sólida y líquida.<sup>83</sup>

En los últimos años se ha diversificado la utilización de biomasa muerta o productos derivados de ella, ya que, además de eliminar el problema de toxicidad, presenta ventajas económicas.

De acuerdo a los Estándares de calidad ambiental para el agua (Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM). La Ley general de aguas establece un valor límite de 0.05 mg/L para el cromo, coincidiendo con los parámetros determinados por la OMS (Organización Mundial de la Salud). **Anexo N°5**

Se propuso una metodología para la adsorción de cromo (VI), utilizando como biomasa residual el endocarpio del fruto del *Olea europaea* (Olivo), por su abundancia y bajo costo; comparando su poder adsorbente, demostrando así en esta investigación, la capacidad de adsorción que tienen el adsorbente a estudiar, ya que se destacan no sólo por su efectividad adsorbiendo metales de concentraciones bajas en aguas residuales, sino por la asequibilidad y la operación de bajo costo para llevar a cabo la recuperación de los metales pesados y así, enfrentar el problema que supone el control de los vertidos de metales, examinando las condiciones óptimas para determinar los factores que generan un porcentaje de adsorción alta.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

- Remover el cromo (VI) a partir de lechos acuosos utilizando la capacidad depuradora del endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo).

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar fisicoquímicamente el endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo).
- Determinar la cinética de adsorción de cromo (VI) utilizando el endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo).
- Determinar la capacidad de adsorción de cromo (VI) utilizando el endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo).
- Evaluar la eficiencia del endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo) en la adsorción de cromo (VI) utilizando los modelos de isoterma de adsorción de Langmuir y Freundlich.
- Diseñar un análisis factorial experimental para optimizar la adsorción de cromo (VI), tomando en cuenta cuatro factores importantes: pH, tamaño de partícula, cantidad del adsorbente y concentración inicial del cromo (VI).

## HIPÓTESIS

Debido a la composición estructural del endocarpio del fruto de la *Olea europaea* (Olivo) es posible que tenga propiedades para la remoción de cromo (VI), por lo que resultaría conveniente optimizar los parámetros (pH, tamaño de partícula, cantidad del adsorbente, concentración inicial) y conocer mediante un análisis factorial el efecto más significativo sobre el proceso de adsorción.

## CAPÍTULO I

### MARCO TEÓRICO

#### 1.1. CROMO.

El cromo es un elemento químico de número atómico 24 que se encuentra en el grupo 6 de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es "Cr". Es un metal que se emplea especialmente en metalurgia. Su nombre "cromo" (derivado del griego chroma, "color") se debe a los distintos colores que presentan sus compuestos.<sup>32</sup> Es un metal de transición duro, frágil, gris acerado, brillante y muy resistente frente a la corrosión<sup>79</sup>. Como se aprecia en la **Figura N°1**.



**FIGURA N° 1. Aspecto físico del cromo puro.**

Se produce a partir de cromita ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y puede existir en los diversos componentes en tres estados de valencia:  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  y  $\text{Cr}^{+6}$ , siendo los dos últimos los más fuertes.<sup>81</sup> El cromo es un metal pesado ampliamente utilizado en diversos procesos industriales, tales como en la galvanoplastia, curtido de pieles, producción de cintas magnéticas, pigmentos, tintas, películas fotográficas, partes automotrices, equipo eléctrico y electrónico, entre otros. Los grandes volúmenes de residuos que generan estas industrias y su manejo inadecuado han provocado la contaminación del aire, agua y suelo con este metal.<sup>79</sup>

La forma hexavalente del cromo es altamente soluble en agua, móvil en el medio ambiente, tóxica, mutagénica, carcinogénica, y es la más utilizada en los procesos industriales, mientras que la forma trivalente es menos soluble, móvil; tóxica; mutagénica que la forma hexavalente y, además, es un elemento traza esencial

necesario para el metabolismo de la glucosa y de lípidos, así como para la utilización de aminoácidos.<sup>32</sup>

Los riesgos sobre la salud asociados a la exposición a cromo dependen del estado de oxidación en que se encuentre. El cromo metal y los compuestos de Cr (III) no son considerados un riesgo debido a su nula o baja toxicidad, mientras que el Cr (VI) es tóxico en animales y humanos si se inhala o se ingiere oralmente, y también en plantas, debido a su alta movilidad y solubilidad en fase acuosa, con respecto al Cr (III).<sup>5</sup>

Se puede clasificar los usos del cromo en cuatro grandes grupos, como se observa en la **Tabla N°1**.

**TABLA N° 1. Aplicación del cromo a nivel industrial.**<sup>32</sup>

INDUSTRIA	DESCRIPCION
<p><b>Curtiembre</b></p>	<p>El arte de la curtiembre tiene por objeto modificar las pieles, de su primitivo estado a la condición de cuero, adobándolas con sales de cromo hasta conseguir un producto con determinadas características de resistencia y flexibilidad y capaz de soportar la acción destructora de los agentes patógenos de la naturaleza.</p>
<p><b>Siderurgia</b></p>	<p>El hierro puro es inalterable al aire seco, pero las condiciones ambientales normales contienen aire húmedo que sí ataca al hierro, convirtiéndolo en herrumbre u óxido férrico hidratado, este óxido reacciona con el hierro y da óxido ferroso, y así sucesivamente hasta la completa destrucción del hierro. Para prevenir esta destrucción se utilizan aleaciones con el cromo, considerándose entonces acero especial (al cromo). El cromo procedente de esta aleación, es puro o hay fundiciones que lo obtienen del proceso de tratamiento de la chatarra, en especial si esta</p>

	<p>última es de vehículos automotrices, que no solo tienen cromo sino también otros metales como el aluminio y cobre por ejemplo.</p>
<p><b>Galvanotecnia</b></p>	<p>Proceso electroquímico que tiene por finalidad el recubrimiento de objetos, obteniendo una forma mediante la corriente eléctrica a base de un molde de cualquier material, madera en especial, recubriendo de una capa de un determinado metal como cromo, zinc, cobre o níquel entre otros. A su vez la electroquímica tiene como fin depositar, mediante la corriente eléctrica un estrato adherido al metal, sobre un cuerpo cualquiera, el proceso está destinado a lograr que el objeto aparezca más agradable, pero que también proporcione determinadas características físicas como por ejemplo alta resistencia a la corrosión.</p>
<p><b>Pintura</b></p>	<p>Los principales compuestos de cromo, tanto óxidos como sales se caracterizan por poseer colores vistosos. En la industria de pinturas, de recubrimientos y otras afines, aprovechan estas propiedades cromáticas para obtener colores vivos y también son mezclados con otros pigmentos</p>

### 1.1.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL CROMO.

El cromo (Cr) es un metal de transición localizado en el grupo VI – B de la tabla periódica, cuyas especies más estables y abundantes son: la trivalente, cromo (III) estado de oxidación más estable y la hexavalente cromo (VI), agente de oxidación fuerte. El cromo es de amplia importancia, ya que es utilizado en distintas actividades

industriales y aunque puede existir en diferentes estados de oxidación, en el ambiente solo se encuentran en forma estable los estados +3 y +6.<sup>83</sup>

El cromo (VI) se encuentra comúnmente en forma de oxianiones hidrosolubles, cromatos ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) y dicromatos ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), mientras que el cromo (III) en forma de óxidos, hidróxidos o sulfatos que son menos móviles y existe unido a materia orgánica en el suelo y en ambientes acuáticos. El cromo (VI) es un fuerte agente oxidante y en presencia de materia orgánica, es reducido a cromo (III); esta transformación es más rápida en ambientes ácidos. Sin embargo, niveles elevados de cromo (VI) pueden sobrepasar la capacidad reductora del ambiente y puede así persistir como un contaminante. Diversos compuestos de cromo son contaminantes ambientales presentes en agua, suelos y efluentes de industrias, debido a que dicho metal es ampliamente utilizado en distintas actividades manufactureras, tales como electrolítico, fabricación de explosivos, curtido de pieles, aleación de metales, fabricación de colorantes y pigmentos, entre otro. Los compuestos de cromo (VI) son oxidantes fuertes y altamente solubles, con capacidad de atravesar fácilmente las membranas biológicas, mientras que los compuestos de cromo (III) tienden a formar precipitados relativamente inertes a pH cercanos a la neutralidad.<sup>83</sup>

Las especies de cromo hexavalentes existen principalmente como ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) y sus sales ión hidrógeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), ión cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dependiendo del pH. Las especies predominantes, como función del pH, son ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) a pHs menores que 1, ión hidrógeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) a pHs entre 1 y 6 y, ión cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$  a pHs sobre 6. El ión dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) es un dímero del ión hidrógeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ), el cual se forma cuando la concentración de cromo excede aproximadamente a  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .<sup>83</sup>

Dependiendo de la concentración de cromo y el pH de la solución, el cromo (VI) puede existir principalmente como ión dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), ión hidrógeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) y ácido crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ).<sup>79</sup>

Como se aprecia en la **Figura N°2 y 3**.

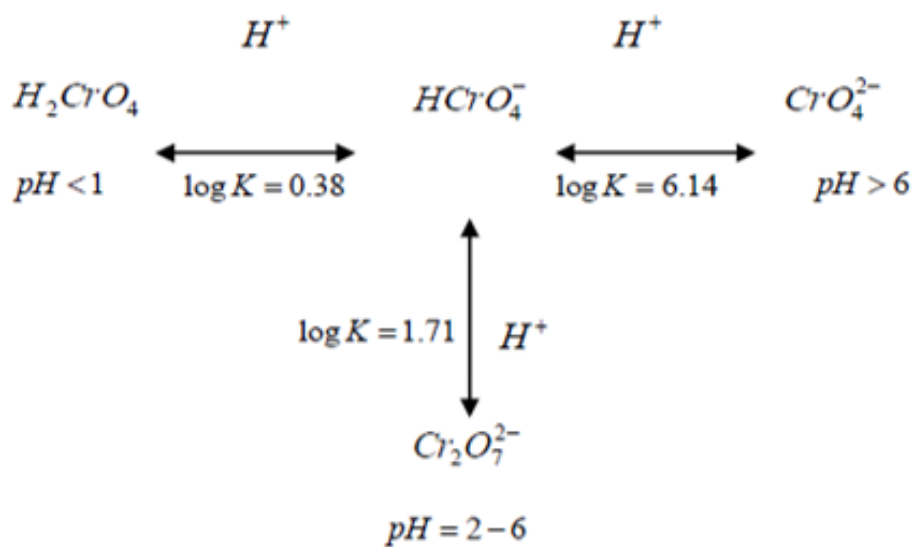


FIGURA N°2. Especies de Cr (VI) dependiendo del pH.

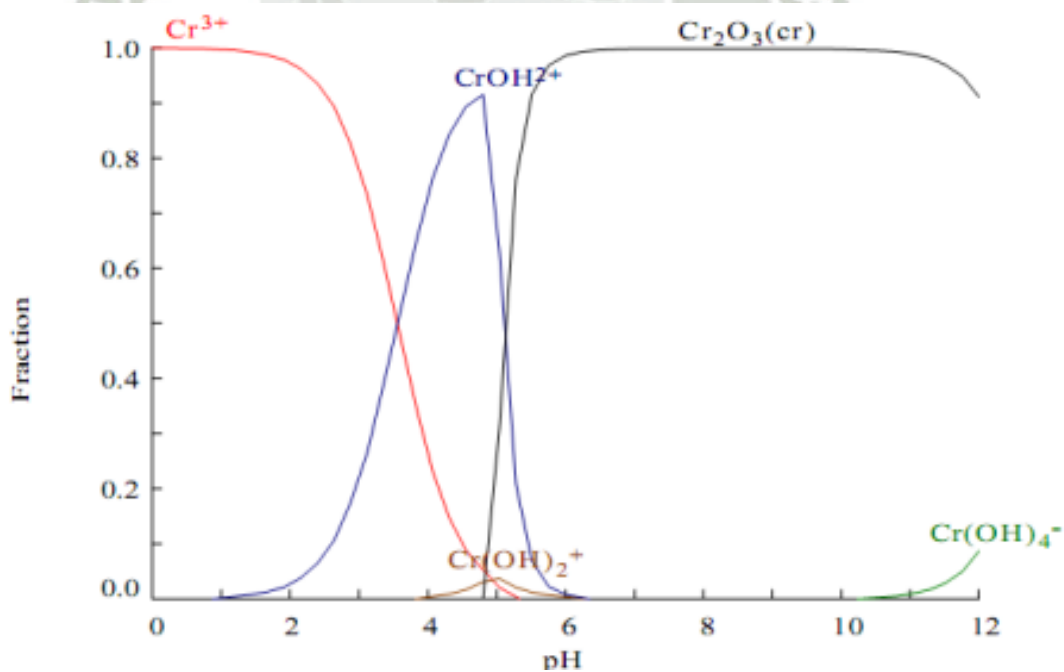


FIGURA N°3. Diagrama de distribución de especies del cromo.

### 1.1.2. PROPIEDADES QUÍMICAS DEL CROMO

TABLA N° 2. Propiedades Químicas.

<b>Nombre</b>	Cromo
<b>Símbolo</b>	Cr
<b>Color</b>	Gris
<b>Estructura Cristalina</b>	Cubica
<b>Numero Atómico</b>	24
<b>Números de Oxidación</b>	+2,+3,+6
<b>Numero de protones/electrones</b>	24
<b>Energía de Ionización (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	653
<b>Electronegatividad</b>	1,66
<b>Radio Atómico (pm)</b>	129
<b>Radio Iónico (pm)(carga del ion)</b>	84(+2),64(+3),56(+4)
<b>Afinidad Electrónica(kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	64
<b>Estado de la materia</b>	Solido
<b>Masa Atómica (g/mol)</b>	51,9961
<b>Densidad (kg/m<sup>3</sup>)</b>	7190(20°C)
<b>Punto de fusión(°C)</b>	1907
<b>Punto de ebullición(°C)</b>	2671
<b>Entalpía de fusión (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	15,3
<b>Entalpía de vaporización ( kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	348,78
<b>Volumen Atómico(cm<sup>3</sup>/mol)</b>	7,23

### 1.1.3. TOXICIDAD

Los seres vivos requieren un gran número de metales pesados para llevar a cabo sus reacciones metálicas, si bien es cierto que sus necesidades se limitan a cantidades muy pequeñas, generalmente a nivel traza. Así, mismo, no todos los metales pesados son nutricionalmente esenciales para una vida sana; sin embargo, algunos como el Fe, Cu,

Co, Mn, Ni o Zn juega un papel importante sobre la calidad de vida, encontrándose, como elementos o en algunas de sus formas, en comestibles, frutas, vegetales o productos multivitamínicos. Igualmente, los metales pesados se usan comúnmente en la industria para la fabricación de baterías, aleaciones, piezas electrochapadas, tintes, acero, etc. Muchos de estos productos están habitualmente presentes en el entorno de los seres vivos, aportando calidad de vida cuando son usados correctamente.<sup>82</sup>

Sin embargo, los metales pesados llegan a ser tóxicos cuando no son metabolizados por el cuerpo y se acumulan en los tejidos, tal y como se ha indicado anteriormente. Pueden incorporarse en el cuerpo humano a través de los alimentos, el agua, el aire, o la adsorción a través de la piel cuando entran en contacto con los seres humanos en agricultura y en procesos de fabricación, farmacéuticos e industriales. La exposición industrial se considera una ruta común de captación para adultos, siendo la ingestión la ruta más común en los menores.<sup>82</sup>

Los efectos biológicos del cromo dependen de su estado de oxidación. El estado hexavalente cromo (+6) el más importante toxicológicamente, lo presentan los cromatos, dicromatos y el ácido crómico. Hombre y animales están expuestos al cromo por vía inhalatoria (aire, humo del tabaco), por la piel o por ingestión (productos agrícolas, agua). El mayor peligro profesional ha sido el procesamiento del metal de cromita para producir cromatos ( $\text{Cr}^{+6}$ ). Entre las ocupaciones a riesgo están: minería y trituración, preservación de madera, soldadura, fabricación de cemento, industria de pinturas, industria del cuero, industria fotográfica, industria galvánica, trabajadores de metales y producción de acero inoxidable.<sup>26</sup> El cromo (VI) es altamente tóxico para todas las formas de vida, siendo mutagénico y carcinogénico en el hombre y mutagénico en bacterias. Por otra parte, el cromo (III) es relativamente inocuo debido a su insolubilidad e incapacidad para atravesar las membranas biológicas; dicha especie constituye un oligoelemento indispensable para procesos bioquímicos y fisiológicos en células superiores, en cantidades muy pequeñas.<sup>82</sup>

El cromo (III) específicamente tiene acciones en el metabolismo de la glucosa, el colesterol y los ácidos grasos, además de desempeñar un papel importante en diferentes reacciones enzimáticas. En pequeñas cantidades, el cromo se considera un

nutriente esencial para numerosos organismos, pero en niveles elevados, es tóxico y mutagénico.<sup>82</sup>

- **Toxicología del Cromo:** La toxicidad se debe a los derivados cromo (+6) que, contrariamente a los cromo (+3) penetran en el organismo por cualquier vía con mayor facilidad. El cromo (+6) es considerado carcinógeno del grupo I por la International Agency for Research on Cancer (IARC). El cromo (+3) no ha sido comprobado como carcinogénico.<sup>24</sup>
- **Toxicocinética:** El cromo se absorbe por vía oral, respiratoria o dérmica. Se distribuye a nivel de médula ósea, pulmones, ganglios linfáticos, bazo, riñón, e hígado. La absorción del cromo (+3) es menor que la del cromo (+6). El cromo (+3) no atraviesa las membranas celulares, uniéndose directamente a la transferrina. El cromo (+6) es rápidamente tomado por los eritrocitos e integrado a otras células por el sistema transportador de sulfatos. El cromo (+6) se reduce rápidamente a (+3) intracelularmente a nivel de mitocondrias y el núcleo. A nivel del citoplasma por reductores intracelulares como el ácido ascórbico, el glutatión, flavo enzimas y riboflavinas. La reducción intracelular genera intermediarios reactivos como cromo (+5), cromo (+4) y cromo (+3), así como radicales libres hidroxilo y oxígeno. Estas formas reactivas del Cr son susceptibles de alterar el ADN.<sup>24</sup> Eliminación: Por vía renal el 60 %, en menor grado por heces (vía biliar), cabello, uñas, leche y sudor. En la orina encontramos fundamentalmente cromo (+3) formando un complejo con el glutatión, pues el cromo (+6) es reducido en gran parte a cromo (+3).<sup>24</sup>
- **Toxicodinamia:** Las manifestaciones tóxicas son generalmente atribuidas a los derivados cromo (+6). Entre otras, la acción tóxica se produce por: acción cáustica directa, sensibilización cutánea, citotoxicidad e inflamación de neumocitos, interacción con biomoléculas, el cromo (+6) induce alteración de cromátidas hermanas, aberraciones Cromosómicas y reacciones cruzadas en la cadena de ADN.<sup>24</sup>

La toxicidad de los metales pesados es muy amplia. Su acción directa sobre los seres vivos ocurre a través del bloqueo de las actividades biológicas, es decir, la inactivación enzimática por la formación de enlaces entre el metal y los grupos sulfhidrilos (-SH) de las proteínas, causando daños irreversibles en los diferentes organismos.<sup>82</sup>

La cantidad diaria permitida para el cromo es de 50-200 µg/día. Generalmente, no se considera que el cromo metal y los compuestos de cromo (III) sean especialmente un riesgo para la salud; se trata de un elemento esencial para el ser humano, pero en altas concentraciones resulta tóxico. Los compuestos de cromo (VI) son tóxicos si son ingeridos, siendo la dosis letal de unos pocos gramos. En niveles no letales, el cromo (VI) es cancerígeno. La mayoría de los compuestos de cromo (VI) irritan los ojos, la piel y las mucosas. La exposición crónica a compuestos de cromo (VI) puede provocar daños permanentes en los ojos.<sup>82</sup>

#### **1.1.3.1. Efectos del cromo sobre la salud.**

El cromo (VI) es un peligro para la salud de los humanos, mayoritariamente para la gente que trabaja en la industria del acero y textil. El cromo (VI) es conocido porque causa varios efectos sobre la salud son potencialmente carcinógenos y mutagenicos. Cuando es un compuesto que toma contacto con la piel, puede causar reacciones alérgicas, como erupciones cutáneas. Después de ser respirado el cromo (VI) puede causar irritación de la nariz y sangrado de la nariz. Otros problemas de salud que son causados por el cromo (VI) son;<sup>82,32</sup>

- Erupciones cutáneas.
- Malestar de estómago y úlceras.
- Problemas respiratorios.
- Debilitamiento del sistema inmune.
- Daño en los riñones e hígado.
- Alteración del material genético.
- Cáncer de pulmón.
- Muerte.

El cromo (III) es un nutriente esencial para los humanos y la falta de este puede causar condiciones del corazón, trastornos metabólicos y diabetes. Pero la toma de mucho cromo (III) puede causar efectos sobre la salud también, por ejemplo erupciones cutáneas. Parece participar en el metabolismo de los lípidos, en el de los hidratos de carbono, así como en otras funciones. Se ha observado que algunos de sus complejos parecen participar en la potenciación de acción de la insulina, por lo que se los ha denominado “factor de tolerancia a la glucosa”; debido a esta relación con la acción de la insulina, la ausencia de cromo provoca una intolerancia a la glucosa, generando la aparición de diversos problemas. Sin embargo, en altas concentraciones puede resultar tóxico, especialmente para las plantas y hongos.<sup>34</sup>

La falta de cromo (III) puede traer como consecuencia resistencia a la insulina, es decir que las células de nuestro organismo no responden a la presencia de insulina. La resistencia a la insulina puede desencadenar:<sup>94</sup>

- Hiperinsulinemia (elevados niveles de insulina en sangre)
- Hiperglucemia (elevados niveles de glucosa en sangre)
- Problemas cardíacos
- Diabetes
- Síndrome X o Síndrome Metabólico: incluye hiperinsulinemia, hipertensión, altos niveles de triglicérido, hiperglucemia, bajos niveles de colesterol HDL (colesterol bueno), problemas cardiovasculares.

Las personas que trabajan en industrias que procesan o usan cromo o compuestos de cromo pueden estar expuestas a niveles de cromo más altos que lo normal.

La exposición ocupacional al cromo puede ocurrir en las siguientes industrias:<sup>76</sup>

- Soldadura de acero inoxidable (cromo VI).
- Manufactura de cromato (cromo VI).
- Cromado de metales (cromo VI).
- Industria de ferrocromo (cromo III y cromo VI).
- Pigmentos de cromo (cromo III y cromo VI).

- Curtido de cuero (principalmente cromo III).
- Pintores (cromo III y cromo VI)
- Trabajadores que mantienen o reparan copiatoras y que desechan polvos de tóner. de copiatoras (cromo VI)
- Fabricantes de baterías (cromo VI).
- Fabricantes de velas (cromo III y cromo VI).
- Impresores (cromo III y cromo VI).
- Fabricantes de caucho (cromo III y cromo VI).
- Trabajadores en la industria del cemento (cromo III y cromo VI).

Se puede estar expuesto a niveles de cromo más altos que lo normal si se vive cerca de:

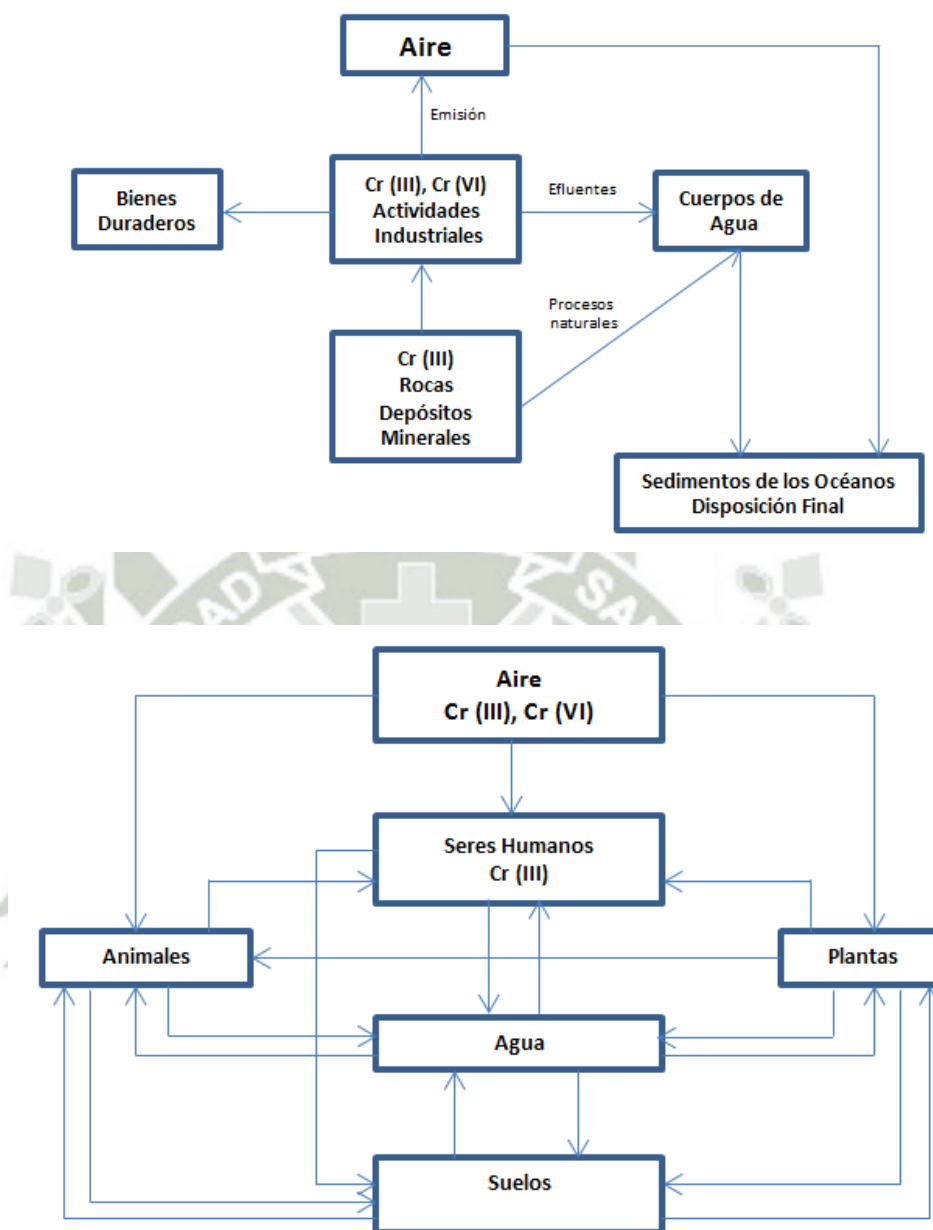
- Vertederos con desechos que contienen cromo.
- Plantas industriales que manufacturan o usan cromo y compuestos que contienen cromo.
  - Plantas que producen cemento, porque el cemento contiene cromo.
  - Torres industriales de refrigeración que en el pasado usaron cromo como inhibidor de corrosión.
- Corrientes de agua que reciben descargas de industrias de galvanoplastia, curtido de cuero y textiles.
- Carreteras con mucho tráfico, porque las emisiones del revestimiento de los frenos de automóviles y de los convertidores catalíticos contienen cromo.

#### **1.1.3.2. Efectos ambientales del cromo.**

El aumento de la contaminación de las aguas residuales urbanas e industriales por iones de metales pesados, tales como Cd, Cr, Zn, Hg, Pb, etc., es un problema medioambiental de importancia creciente.

Hay varias clases diferentes de Cromo que difieren de sus efectos sobre los organismos. El cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de cromo (III) y cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas.<sup>32</sup>

Como se muestra en la **Figura N°4**.



**FIGURA N° 4. Ciclo ambiental del cromo (III) y cromo (VI).**

El cromo (III) es un elemento esencial para organismos que puede interferir en el metabolismo del azúcar y causar problemas de corazón, cuando la dosis es muy baja. El cromo (VI) es mayoritariamente tóxico para los organismos. Este puede alterar el material genético y causar cáncer.

Los cultivos contienen sistemas para gestionar la toma de Cromo para que esta sea lo suficientemente baja como para no causar cáncer. Pero cuando la cantidad de Cromo en el suelo aumenta, esto puede aumentar las concentraciones en los cultivos. La acidificación del suelo puede también influir en la captación de Cromo por los cultivos.<sup>32</sup>

Las plantas usualmente absorben sólo cromo (III). Esta clase de Cromo probablemente es esencial, pero cuando las concentraciones exceden cierto valor, efectos negativos pueden ocurrir.<sup>9</sup>

No es conocido que el cromo se acumule en los peces, pero altas concentraciones de cromo, debido a la disponibilidad de metales en las aguas superficiales, pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. En animales, el cromo puede causar problemas respiratorios, una baja disponibilidad puede dar lugar a contraer las enfermedades, defectos de nacimiento, infertilidad y formación de tumores.<sup>28</sup> Véase **Tabla N°3**.

**TABLA N° 3. Niveles de toxicidad del cromo en distintas especies.**<sup>28</sup>

Seres Vivos	Toxicidad
<b>Seres humanos:</b>	0,5 – 1 g oral = letal (cromato de potasio) DL 6 – 8 g oral (dicromato de sodio)
<b>Organismos acuáticos:</b>	
<b>Peces de agua dulce</b>	CL <sub>50</sub> 250-400 mg/l (Cr(VI))
<b>Peces de mar</b>	CL <sub>50</sub> 170-400 mg/l (Cr(VI))
<b>Daphnia (pulgas acuáticas)</b>	CL <sub>50</sub> 0,05mg/l (Cr(VI))
<b>Algas</b>	CL <sub>50</sub> 0,032-6,4 mg/l (Cr(VI))
<b>Truchas de arroyo y trucha arcoiris</b>	0,20-0,35 mg/l (Cr(VI))
<b>Peces sin especificar</b>	DL 60-728 mg/l (dicromato de potasio)

Muchas aplicaciones industriales que usan el cromo en estado de oxidación VI, lo depositan sobre el suelo como desechos en estado sólido, que al descomponerse e infiltrarse el agua de lluvia a través de ellos, producen lixiviados. Éstos migran en fase

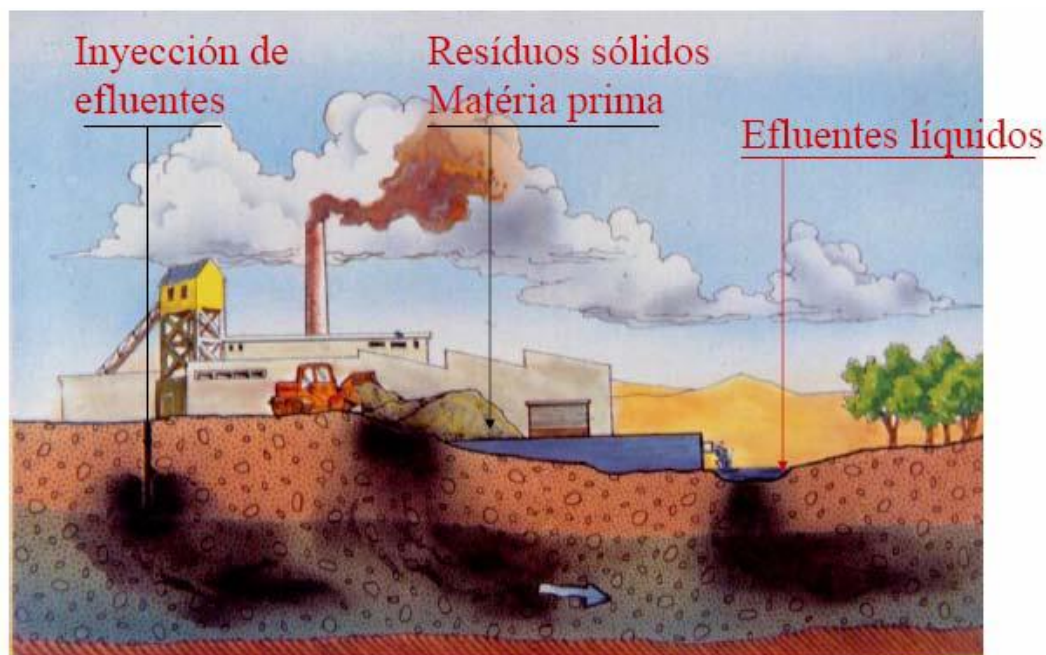
acuosa interactuando a su paso con las partículas del suelo. Una vez que estas partículas llegan al nivel freático producen la contaminación de las aguas subterráneas creando plumas de contaminación y superando así las normas de calidad del agua potable.<sup>82</sup> Véase **Tabla N°4**.

**TABLA N°4. Límites Máximos Permisibles de efluentes para alcantarillado para actividades industriales (Decreto Supremo N°003.2002-PRODUCE).<sup>11</sup>**

Parámetros	Símbolo	Unidades	LMP
Temperatura	T	°C	35.0
Grado de Acidez o alcalinidad	pH	pH	6.0-9.0
Cromo Total	Cr Total	mg/L	2.0
Cromo Hexavalente	Cr VI	mg/L	0.4
Demanda Bioquímica de Oxígeno	DBO	mg/L	500
Demanda Bioquímica de Oxígeno	DBO	mg/L	500

Por lo tanto, las fuentes potenciales de contaminación, de origen industrial, de las tierras y aguas subterráneas son:<sup>84</sup>

1. La inyección de efluentes.
2. Los residuos sólidos.
3. Los efluentes líquidos. Como se puede apreciar en la **Figura N°5**



**FIGURA N°5. Fuentes de contaminación ambiental.**

## 1.2. APLICACIONES DEL CROMO

El cromo es un metal pesado ampliamente usado a nivel industrial. Algunas de las aplicaciones son:<sup>79</sup>

- En metalurgia, para aportar resistencia frente a la corrosión y un acabado brillante.
- En aleaciones, por ejemplo, en el acero inoxidable que contiene más de un 8% en cromo.
- En procesos de electrogalvanizado (cromado). También se utiliza en el anodizado del aluminio.
- Sus cromatos y óxidos se emplean en colorantes y pinturas. En general, sus sales se emplean, debido a sus variados colores, como mordientes (agentes fijadores), especialmente en telas. El óxido de cromo (III) es un colorante verde.
- El dicromato potásico es un reactivo químico que se emplea en análisis volumétricos, como agente valorante.
- En la limpieza de material de vidrio de laboratorio y de metales.

- Es común el uso del cromo y de algunos de sus óxidos como catalizadores, por ejemplo, en la síntesis de amoníaco.
- El mineral cromita se emplea en moldes para la fabricación de ladrillos ( en general para fabricar materiales refractarios)
- En el curtido del cuero es frecuente emplear el denominado “curtido al cromo en el que se emplea hidroxisulfato de cromo (III).
- Para preservar la madera se suelen utilizar sustancias químicas que se fijan a la madera protegiéndola. Entre estas sustancias se emplea óxido de cromo (VI).
- Cuando en el corindón se sustituyen algunos iones de aluminio por iones de cromo se obtiene el rubí; esta gema se puede emplear, por ejemplo, en láseres.
- El dióxido de cromo se emplea para fabricar las cintas magnéticas empleadas en las cintas de casetes, dando mejores resultados que con óxido de hierro, debido a que presentan una mayor coercitividad.
- En explosivos, cerámicas, cementos y en la industria de la fotografía.
- El cromo (VI) está presente en fertilizantes.

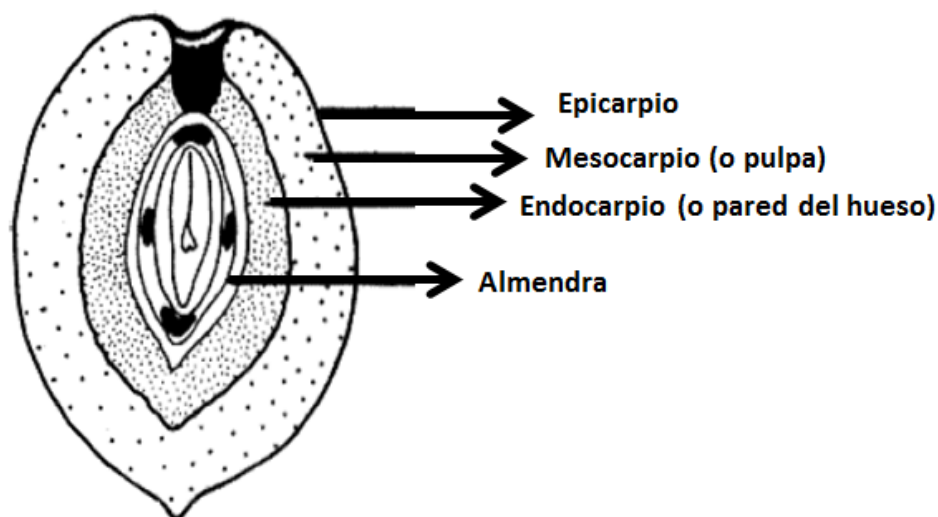
### 1.3. OLIVO (*Olea Europaea*)

El Olivo (*Olea europaea*) es un árbol resistente que llega a desarrollarse y a conseguir sus frutos en alturas comprendidas entre los 600-700 m.s.n.m, resiste temperaturas por debajo de los 7 grados bajo cero y es capaz de soportar largas sequias en verano. Es cultivado en áreas con pluviosidad media y temperaturas veraniegas de hasta 40 grados.<sup>79</sup> Como se aprecia en la **Figura N°6**.



**FIGURA N°6. Plantación de Olivo**

El cultivo del olivo se dedica a dos usos, que son la obtención de aceite de oliva y la producción de aceituna de mesa. El fruto del olivo es una drupa y está formada por tres partes: la parte exterior o epicarpio o piel, la parte mediana o mesocarpio o pulpa de la que se saca el aceite y la parte interna o endocarpio o hueso de aceituna y la almendra o el núcleo.<sup>79</sup> Como se observa en la **Figura N°7**.



**FIGURA N°7. Sección transversal del fruto del olivo.**

La industria de extracción de aceite de oliva genera unas cantidades grandes y variables de residuos sólidos que están constituidos por el orujo del que se pueden separar la pulpa y el endocarpio triturado. La industria de aderezo genera como residuo sólido el endocarpio del olivo entero.<sup>83</sup>

### **1.3.1. ENDOCARPIO O PARED DEL HUESO**

El endocarpio del olivo es uno de los residuos sólidos más importantes que genera la industria del olivar tanto la de aderezo como la de extracción de aceite, por lo que se han encontrado algunas vías de aprovechamiento debido a sus grandes volúmenes de generación. Teniendo en cuenta el elevado porcentaje que representa el endocarpio con respecto al total del fruto (entre 18 y 23 %).<sup>79</sup> Como se aprecia en la **Tabla N°5**.

**TABLA N° 5. Composición del fruto del olivo en % del peso seco.**

<b>Epicarpio</b>	<b>Mesocarpio</b>	<b>Endocarpio</b>	<b>Almendra</b>
2,0 – 2,5	17,5 – 80,5	17,3 – 23,0	2,2 – 5,5

Teniendo en cuenta el elevado porcentaje que representa el endocarpio con respecto al total del fruto (entre 18 y 23 %), su aprovechamiento ha despertado la atención de numerosos investigadores en los últimos años.<sup>79</sup> Un análisis previo permitió elaborar una comparación del contenido del endocarpio del fruto del Olivo.<sup>79</sup> Como lo podemos observar en la **Tabla N°6**.

Desde hace tiempo, la composición química del endocarpio del olivo ha sido objeto de investigación; se han realizado estudios sobre su grasa, proteínas, azúcares, polioles y oligosacáridos y contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina del mismo.<sup>79</sup>

El endocarpio del olivo triturado también se usa como adsorbente después de carbonizarlo se le somete a un proceso de tamizado y finalmente a un acondicionamiento, en forma de polvo o granular, con diversas aplicaciones en la industria alimentaria y como filtro para tratamiento de aguas de industrias químicas y farmacéuticas.<sup>79</sup>

Entre las distintas vías de aprovechamiento del endocarpio del olivo, tanto el triturado como entero, además, podemos destacar la dedicada a producir energía térmica y electricidad. Esto lo convierte en una biomasa muy cotizada en la actualidad debido también a su homogeneidad y a su bajo efecto a la hora de evaluar las emisiones.<sup>79</sup>

**TABLA N°6. Comparación del contenido de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio con el resto de residuos del olivar.**

	<b>Poda de Olivar</b>	<b>Orujo</b>	<b>Orujillo</b>	<b>Endocarpio</b>
<b>Análisis inmediato (%peso)</b>				
<b>Carbono</b>	14,67	7,31	22,13	<b>21,98</b>
<b>Volátiles</b>	72,83	30,65	72,29	<b>76,40</b>
<b>Cenizas</b>	1,55	6,75	4,58	<b>1,62</b>
<b>Humedad</b>	10,95	55,29	12,69	<b>13,12</b>
<b>Análisis elemental (%peso)</b>				
<b>Carbono</b>	49,52	47,03	50,54	<b>50,79</b>
<b>Hidrogeno</b>	5,9	5,64	5,86	<b>5,95</b>
<b>Nitrógeno</b>	0,39	0,97	0,97	<b>0,48</b>
<b>Azufre</b>	<0,05	0,09	0,07	<b>0,04</b>
<b>Oxigeno</b>	44,19	46,27	42,56	<b>42,74</b>
<b>Poder calorífico (Kcal/kg seco)</b>				
<b>Superior</b>	4600	4500	4500	<b>4800</b>
<b>Inferior</b>	4300	4250	4300	<b>4500</b>

Teniendo en cuenta que la disponibilidad y el bajo coste son los principales factores para seleccionar un bioadsorbente, los residuos procedentes del aprovechamiento industrial del olivo (*Olea europaea*) son potencialmente, bioadsorbentes de interés.<sup>83</sup>

Ante esta situación, el uso de estos residuos como bioadsorbentes para la eliminación de metales pesados en suspensiones acuosas se constituye como una posible alternativa de gran interés. Este uso podría ser razonablemente efectivo considerando la composición de estos sólidos.<sup>83</sup>

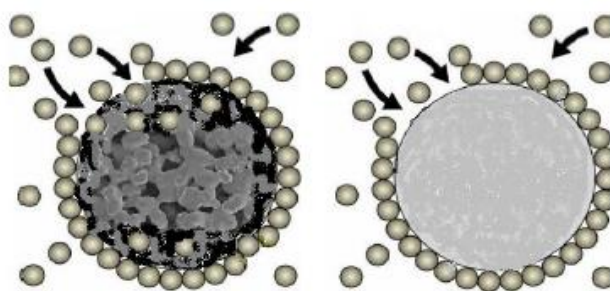
En general, la pared celular de los residuos del olivar (endocarpio) es una matriz macromolecular con diferentes tipos de cadenas poliméricas empaquetadas formando una estructura tridimensional. Esta matriz compleja contiene numerosos grupos

funcionales polivalentes (como carboxilos, hidroxilos, etc.) que permitirán enlazar iones metálicos en disolución por diferentes mecanismos como la adsorción física.<sup>83</sup>

### 1.3.2. NATURALEZA DEL ADSORBENTE

De acuerdo al adsorbente se puede distinguir entre material poroso o material no poroso, en el primero la adsorción suelen ser de tipo físico, según el tamaño de los poros se adsorben unas partículas u otras, en el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción: la distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Sin embargo, en el segundo caso (material no poroso), la adsorción suele ser química o por intercambio basando siempre sobre la superficie externa del material y su composición química.<sup>79</sup> Como se muestra en la **Figura N°8**.

Las investigaciones sobre bioadsorción en estos últimos años han enfocado la atención sobre el aprovechamiento de los materiales residuales y los subproductos que se generan a lo largo de las operaciones realizadas en una industria para usarlos como adsorbentes modificados o sin modificación, como los subproductos sólidos del olivo.<sup>79</sup>



**FIGURA N°8. Estructura de adsorbente poroso y no poroso y su influencia en el tipo de adsorción.**

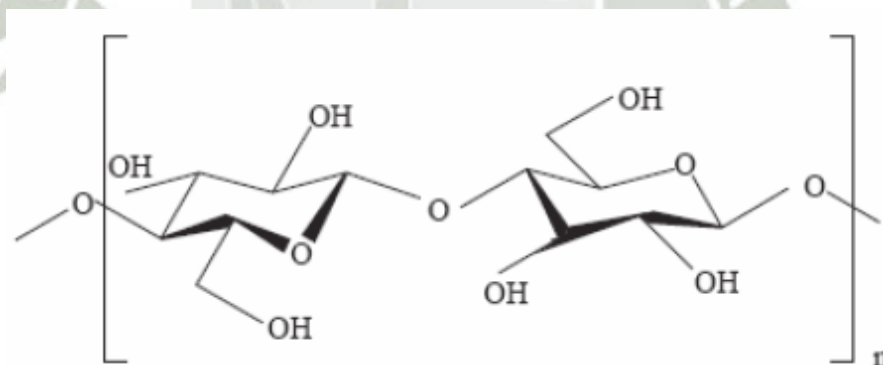
De todos los componentes de los residuos agrícolas de carácter lignocelulósico, destacan por su importancia, la celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es un

polímero homogéneo lineal de  $\beta$ -D-glucosa en forma de piranosa unidas por enlaces  $\beta$  (1-4) glucosídicos; la hemicelulosa es un heteropolímero formado por pentosas y hexosas, su papel principal es lograr la unión entre la lignina y la celulosa. La lignina constituye la parte leñosa de las plantas, es un polímero tridimensional amorfo constituido por unidades de fenilpropano oxigenadas ligadas por diferentes tipos de enlaces.<sup>55</sup>

Estos residuos de la industria agroalimentaria han despertado mayor interés últimamente, debido a su estructura resistente y a su bajo coste en cuanto a materia residual.<sup>79</sup> A continuación se relacionan algunas características de estos tres componentes.<sup>55</sup>

### 1.3.2.1. Celulosa

La celulosa es el compuesto más abundante de los vegetales, cuya fórmula general empírica es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  en el que  $n$  varía entre 1.000 y 5.000. Está constituida por cadenas lineales de unidades de glucosa unidas mediante enlaces  $\beta$  (1-4) glucosídicos, este tipo de enlace da a la molécula una apariencia de cinta.<sup>55</sup> La **Figura N° 9** muestra la estructura de la celulosa.<sup>55</sup>



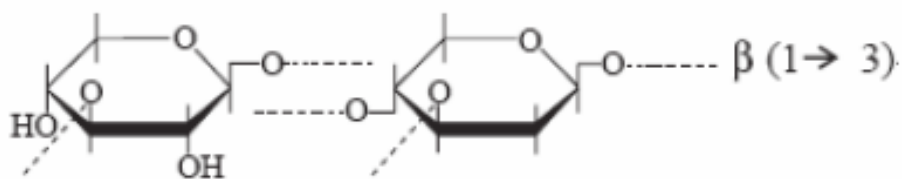
**FIGURA N°9. Estructura química de la celulosa.**

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, y originando fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales.<sup>55</sup>

### 1.3.2.2.Hemicelulosa

Las hemicelulosas son heteropolícaridos que aparecen en las paredes celulares en forma amorfa y paracristalina. Están formadas por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez formados por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlaces  $\beta(1-4)$ , que forman una cadena lineal ramificada. Los polisacáridos más frecuentes son: xilanos, arabinoxilanos, galactomananos, glucuroarabinoxilanos, glucomananos y xiloglucanos. Algunas hemicelulosas contienen adicionalmente ácido urónico. Entre los monosacáridos que constituyen dichos polisacáridos destacan las hexosas: glucosa y galactosa y las pentosas: xilosa, arabinosa y ramnosa.<sup>55</sup>

En la **Figura N° 10.**, se muestra la estructura de los xilanos, que están constituidos por cadenas lineales de glucosa, unidas por enlace  $\beta(1-4)$ , a la que se unen restos de xilosa, que a su vez pueden estar unidas a galactosa y a fructosa. Los xilanos están altamente concentrados en las semillas.<sup>55</sup>



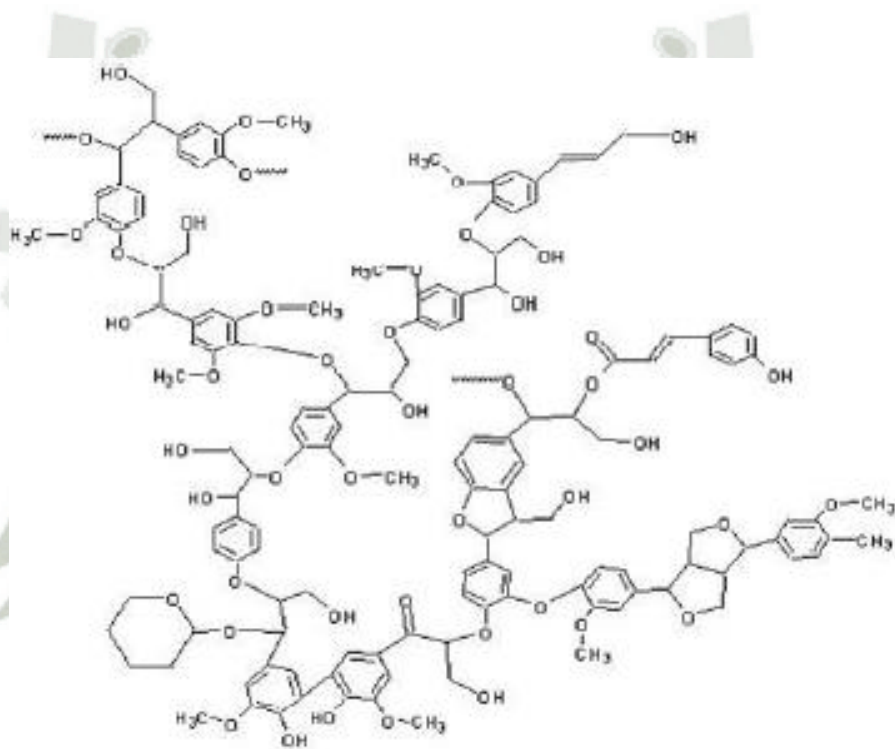
**FIGURA N°10. Estructura química de los xilanos.**

Las hemicelulosas aunque, pueden estar constituidas por azúcares distintos, presentan dos características estructurales comunes:<sup>55</sup>

- Poseen una especie de columna vertebral, formada por una cadena plana de azúcares unidos casi siempre por enlaces  $\beta(1-4)$ , de la que pueden salir ramificaciones muy cortas, generalmente de un solo azúcar de longitud.
- Tienen alguna característica estructural que les impiden formar agregados como las de las cadenas de celulosa. Aunque si pueden cocrystalizar con las cadenas de celulosa formando puentes de hidrogeno entre los grupos  $-\text{CH}_2\text{OH}$  de las cadenas de celulosa y los oxígenos glucosídicos.

### 1.3.2.3.Lignina

La lignina es el componente de naturaleza no carbohidrata más abundante de las paredes celulares. Se forma por deshidrogenación enzimática de los alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico) seguida por una polimerización que, dado que no está controlada enzimáticamente y que los radicales libres pueden reaccionar unos con otros en una gran variedad de formas, hace que la lignina no tenga una estructura única.<sup>55</sup> Como se aprecia en la **Figura N°11**.



**FIGURA N°11. Estructura química de la lignina.**

Durante el crecimiento celular, la pared celular queda impregnada de esta sustancia rígida e hidrófoba, quedando unida covalentemente a la matriz de los polisacáridos, dando lugar a una estructura muy fuerte y resistente a la degradación. La constitución química de la lignina responde a la función biológica que desempeñan en las plantas; asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos y actuar como agente aglomerante de las fibras.<sup>55</sup>

**TABLA N° 7. Contenido lignocelulosico de árboles y residuos agrarios. (Según TAPPI (Technical Association for the Pulp, Paper and Converting Industry)).**

	<b>Celulosa</b>	<b>Hemicelulosa</b>	<b>Lignina</b>	<b>Cenizas</b>
Madera de árbol	40-50	15-34	26-34	1
Bagazo de caña de azúcar	32-44	-	19-24	2-5
Bambú	26-43	-	21-31	2-5
Algodón	80-85	-	3-4	1-2
Paja de trigo	28-36	25	12-16	15-20
Paja de arroz	29-40	26	7-12	4-11
Endocarpio del olivo*	24.8	34.2	41	1.62

#### **1.4. ASPECTOS DE LA ADSORCIÓN.**

La bioadsorción es el fenómeno físico mediante el cual, el material contaminante o sólido se adhiere a la superficie de materiales orgánicos vivos o en descomposición, considerándose ambas como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". Según la clase de compuestos químicos que se encuentren en la superficie del adsorbente que se emplee, se pueden captar diferentes metales.<sup>79</sup>

Las características principales de la adsorción son:

- La adsorción es altamente selectiva. La cantidad adsorbida depende en gran medida del tratamiento previo al que se haya sometido a la superficie del adsorbente, así como la naturaleza de la sustancia adsorbida. Al aumentar la superficie del adsorbente y la concentración de adsorbato, aumenta la cantidad adsorbida.<sup>4</sup>

- Dado que los procesos de adsorción son generalmente exotérmicos, al aumentar la temperatura disminuye la cantidad adsorbida.
- Son muchos los tipos de adsorción existentes (sólido-gas; sólido-líquido; líquido-gas) siendo el estudio más común la adsorción sólido-líquido, ya que los sólidos son capaces de adsorber uno o más componentes de la mezcla líquida.<sup>4</sup>

Este proceso tiene varias etapas desde el primer contacto de las células con el contaminante:<sup>79</sup>

- ✓ El transporte del metal desde la solución hasta la primera capa que rodea la pared celular.
- ✓ El transporte del metal desde esta capa hasta la pared de la célula y su penetración a través de las membranas.
- ✓ Transporte del metal desde la membrana celular a los puntos activos de enlace.
- ✓ Fases de enlace: Complejación o quelación, adsorción física, intercambio iónico y precipitación en la intramembrana.

Para la fijación de metales pesados en la adsorción se han sugerido una serie de mecanismos que dependiendo de las fuerzas intermoleculares entre el adsorbato y el adsorbente explican la retención o secuestro del metal en diferentes partes del adsorbente. Así, puede ocurrir vía:<sup>79</sup>

#### **a. Adsorción por intercambio iónico.**

Es el proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en la superficie de otra a través de enlaces electrostáticos. Para dos adsorbatos iónicos, la carga del ión es un factor determinante para la adsorción, mientras que para iones de igual carga es el tamaño molecular el que determina la preferencia para la adsorción.<sup>4</sup>

Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso también es rápido y reversible.

**b. Adsorción física o fisisorción.**

Se incluyen aquí los fenómenos asociados a las fuerzas de Van der Waals. En este caso la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie del adsorbente, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. Esta adsorción generalmente predomina a temperaturas bajas.<sup>4</sup> En este caso la adsorción es rápida y reversible.

**c. Complejación o quelación.**

Es cuando el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante una interacción química con el adsorbente, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes que se localizan en los centros activos del adsorbente. Esta adsorción suele darse a temperaturas elevadas.<sup>4</sup>

Se da cuando las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, en este caso se forman y se rompen enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valor es análogos a los de una reacción química hasta unas 100 Kcal. La adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie, por lo tanto la isoterma de Langmuir predice el calor de adsorción independiente de la fracción de superficie cubierta en el equilibrio.<sup>65</sup>

**d. Precipitación:**

El mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.<sup>65</sup>

**1.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN.**

El estudio de la cinética de adsorción en las aguas residuales es importante porque permite entender mejor la ruta de reacción y el mecanismo de la reacción. Además, es importante para predecir el tiempo en que el adsorbato será removido de la solución acuosa la aplicación del modelo cinético solo depende de la concentración inicial y final de la solución a diferentes intervalos de tiempo.

Actualmente, existen ciertos modelos matemáticos empíricos que se utilizan en la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser útiles en cálculos posteriores. Como son los modelos cinéticos de primer orden y segundo orden.<sup>19</sup>

#### a. Modelo cinético de primer orden.

Lagergren (1898) propuso esta ecuación de cinética de velocidad para la adsorción en sistemas líquido-sólido, la cual se deriva a partir de la capacidad de adsorción del sólido.<sup>45</sup> Es una de las ecuaciones de velocidad más usadas para la adsorción de un soluto en una solución acuosa.<sup>23</sup>

Este modelo de adsorción de primer orden (Lagergren) queda expresado mediante la siguiente ecuación:<sup>38, 41, 50</sup>

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{mq_{_1}}{C_0V} [1 - e^{-K_{_1}t}]$$

(Ec. 1)

En la **Ecuación N° 1**. Se tiene dos incógnitas que viene a ser  $q_{_1}$  y  $K_{_1}$ .

Dónde:

$C_t$ : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (ppm).

$C_0$ : Concentración inicial del ión metálico (ppm).

$q_{_1}$ : Cantidad adsorbida de ión metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

$K_{_1}$ : Constante de adsorción de primer orden (velocidad de adsorción) ( $\text{min}^{-1}$ ).

$V$ : Volumen de la solución (L).

$m$ : Cantidad de adsorbente adicionado (g).

$t$ : Tiempo de contacto (min).

#### b. Modelo cinético de segundo orden.

Ho y McKay (1999) utilizaron un modelo basado en una ecuación de segundo orden para describir la cinética de remoción de metales pesados en un adsorbente en particular.<sup>39</sup>

Este modelo de segundo orden queda expresado mediante la siguiente ecuación: <sup>39,50</sup>

$$\frac{C_t}{C_o} = 1 - \frac{mq_{_2}}{C_o V} \left[ 1 - \frac{1}{\beta_2 + K_{_2} t} \right]$$

(Ec. 2)

En la **Ecuación N° 2.** se tiene tres incógnitas  $q_{_2}$ ,  $\beta_2$  y  $K_{_2}$ .

Dónde:

$C_t$ : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (ppm).

$C_o$ : Concentración inicial del ión metálico (ppm).

$q_{_2}$ : Cantidad adsorbida de ión metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

$K_{_2}$ : Constante de adsorción de segundo orden (velocidad de adsorción) ( $\text{min}^{-1}$ ).

$\beta_2$ : Constante de segundo orden.

$V$ : Volumen de la solución (L).

$m$ : Cantidad de adsorbente adicionado (g).

$t$ : Tiempo de contacto (min).

**Marquardt–Levenberg:** Se hallan las variables de las ecuaciones de primer y segundo orden, utilizando este método el cual ha demostrado ser una popular herramienta para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados. Fue publicado primeramente por Kenneth Levenberg y perfeccionado por Donald Marquardt.<sup>54</sup>

En las matemáticas y la computación, el algoritmo de Levenberg-Marquardt, también conocido como el método de mínimos cuadrados amortiguado “DLS”, proporciona una solución numérica para el problema de la minimización de una función, por lo general no lineal. Estos problemas surgen especialmente en minimización de mínimos cuadrados de ajuste de curva y la programación no lineal.<sup>54</sup>

Este método es un muy popular algoritmo de ajuste de curvas se utiliza en muchas aplicaciones de software para resolver los problemas de ajuste de curvas genéricas.<sup>50, 54</sup>.

## 1.6. ISOTERMA DE ADSORCIÓN.

La cantidad de adsorción de un metal pesado (adsorbato) por un sólido (adsorbente) depende de la temperatura y concentración de la sustancia adsorbida, así como de la naturaleza del sólido.

Si la temperatura se mantiene constante, la cantidad adsorbida aumenta con la concentración del adsorbato y la relación entre la cantidad adsorbida del metal “ $q_t$ ” y la concentración del adsorbato en el equilibrio “ $C_t$ ” se conoce como isoterma de adsorción.<sup>41</sup>

La cantidad de sustancia adsorbida “ $q_t$ ” se halla mediante la siguiente ecuación:<sup>41</sup>

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

(Ec. 3)

Dónde:

$q_t$  : Cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio (mg/g).

$C_o$ : Concentración inicial del ión metálico en solución (ppm).

$C_t$ : Concentración del ión metálico para cada tiempo en estudio (ppm).

V: Volumen de la solución (L).

m: Cantidad de adsorbente adicionado (g).

Para estudiar la adsorción de un compuesto químico se puede usar cualquiera de las siguientes técnicas de laboratorio: experiencias en batch y experiencias con columna.

**Las experiencias en Batch:** Es un sistema que ofrece una mayor superficie del adsorbente, además la velocidad de flujo puede ser nula. Consiste en mezclar y agitar una cantidad determinada de adsorbente a diferentes concentraciones del adsorbato (metal pesado) favoreciendo ciertas reacciones como son el intercambio iónico o adsorción de metales, que al aumentar el tiempo de contacto y la superficie del adsorbente dan lugar a una mejor adsorción.<sup>23</sup>

**Las experiencias en columnas:** En un sistema abierto en el que el adsorbato es continuamente añadido y extraído, este adsorbente reacciona con el adsorbato, y se investiga el proceso de adsorción en condiciones de no-equilibrio ya que permite modificar la velocidad de flujo y las condiciones del adsorbato. Consiste en permitir el tránsito del adsorbente y el adsorbato por una columna.<sup>23</sup>

### 1.7. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.

Las isothermas de adsorción nos ayudan a determinar las propiedades de los adsorbentes como el volumen y tamaño del poro, la energía de distribución y el área superficial específica. Las isothermas también pueden ser utilizadas para obtener información referente al mecanismo de desorción que está ligado estrechamente con las interacciones de las moléculas del adsorbato y adsorbente.<sup>38</sup>

Por lo tanto, la eficiencia de un adsorbente puede estimarse a través de las isothermas de adsorción. La interpretación correcta de las isothermas de adsorción experimentales se puede realizar en función de ecuaciones matemáticas. Estas ecuaciones se derivan suponiendo un modelo físico ideal para el sistema de adsorción. Las suposiciones del modelo son el resultado de las observaciones experimentales. Las isothermas de adsorción proporcionan información valiosa para la estimación del rendimiento en un proceso a gran escala. En primer lugar, ayudan a determinar la posibilidad de alcanzar un alto nivel de pureza para un adsorbente dado. Esto es importante cuando existen varias impurezas y una o más son pobremente adsorbidas. En segundo lugar, las isothermas de adsorción permiten calcular la cantidad de sustancia adsorbida en el equilibrio “ $q_e$ ”, la cual tiene un mayor impacto sobre la economía del proceso, también pueden ser usadas para predecir el comportamiento relativo de diferentes tipos de adsorbentes.<sup>38</sup> La adsorción de una especie química (adsorbato) presente en una solución que contienen una fase sólida o adsorbente, ocurre debido a la interacción entre la superficie activa de las partículas sólidas con el adsorbato.

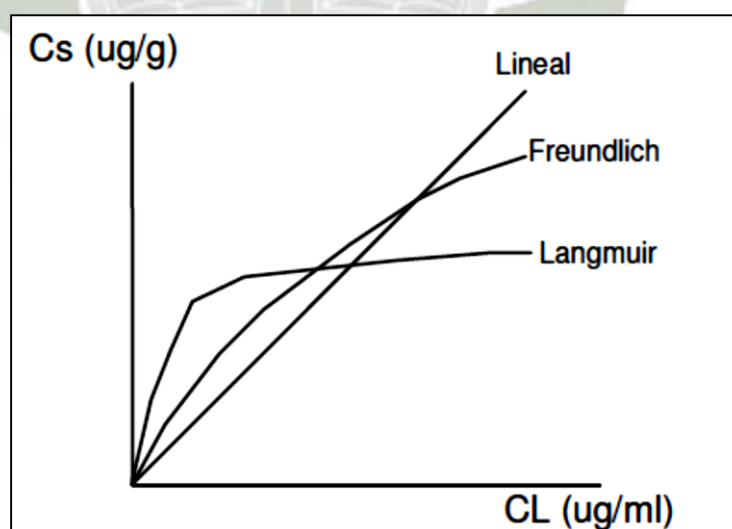
La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del medio sino de la especie química de la se trata y de su concentración en la solución.

Generalmente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y

Freundlich han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción<sup>90</sup>. Donde la gráfica Langmuir es lineal la cual se ve afectado por sus sitios activos llegando a una meseta y la gráfica de Freundlich se ocupan las moléculas de mayor afinidad y luego el resto por lo cual describe la gráfica.<sup>48</sup> Como se aprecia en la **Figura N°12**.

El proceso de adsorción tiene lugar entre una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (solvente), que generalmente es agua, que contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato), en este caso iones metálicos. Si existe una afinidad del adsorbente por el adsorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establece un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida. Este equilibrio de adsorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad retenida de adsorbato y la que permanece en disolución cuando alcanza el equilibrio.<sup>38</sup>

Los modelos de isotermas bastante usados en el caso de adsorción de iones metálicos en la bibliografía por su simplicidad y el buen ajuste para describir con éxito el equilibrio de adsorción son: Freundlich y Langmuir.<sup>23</sup>



**FIGURA N° 12. Gráfica del modelo Langmuir, Freundlich y Lineal.**

### a. Modelo de isoterma Langmuir.

El modelo Langmuir fue aplicado originalmente para representar la adsorción de gas-sólido con carbón activo, y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un soluto desde una fase líquida en su aplicación se asume, por un lado, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del adsorbente y por otro, que una vez el ión ocupa un lugar, no puede ocurrir posteriormente otra adsorción en este mismo sitio, admitiendo la formación de una monocapa.<sup>47</sup> Los parámetros del modelo reflejan la capacidad máxima de adsorción del sólido y la afinidad del mismo.<sup>83</sup>

Para la adsorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzar una meseta<sup>79</sup>, como se puede apreciar en la **Figura N° 13**.

Este modelo Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:<sup>47</sup>

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

(Ec. 4)

En la **Ecuación N° 4**, se tiene tres incógnitas  $q_e$ ,  $q_{\max}$  y  $K_L$ .

Dónde:

$q_e$ : Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

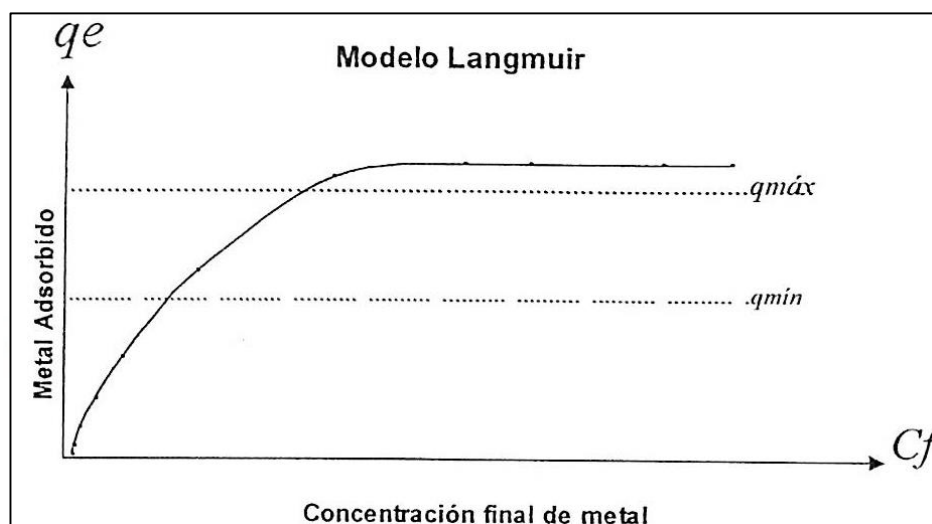
$q_{\max}$ : Cantidad máxima de sustancia adsorbida para formar una monocapa completa (capacidad de adsorción) (mg/g).

$K_L$ : Constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (L/mg).

$C_e$ : Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio (mg/L).

La isoterma de Langmuir considera a la adsorción como un fenómeno químico que provee información del comportamiento usual del proceso de adsorción en el equilibrio.

Ese modelo supone que la superficie del sólido es cubierta por un gran número de sitios, y cada sitio puede ser ocupado por una molécula adsorbida. Los sitios son todos equivalentes y se considera que las moléculas adsorbidas no interactúan unas con las otras, ni saltan de un sitio a otro. Además, la adsorción se completa cuando todos los sitios fueren ocupados, correspondiendo a una monocapa de adsorbato.<sup>47</sup>



**FIGURA N° 13. Gráfica del modelo Langmuir.**

En este modelo se supone que:<sup>48</sup>

- El adsorbato forma una capa monomolecular sobre la superficie (la superficie se satura en monocapa).
- Todos los sitios activos de la superficie del adsorbente son equivalentes, solo se adsorbe una molécula sobre cada posición; al adsorbato, como se puede apreciar en la **Figura N° 14**.
- No hay interacción entre especies adsorbidas y las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.
- La adsorción es química y localizada (específica).
- La energía de adsorción de los sitios es idéntica e independiente de la presencia de moléculas adsorbidas en los sitios vecinos.



**FIGURA N° 14. Adsorción química modelo Langmuir.**

**b. Modelo de isoterma Freundlich.**

En 1906 Freundlich estudiando la sorción de un material en carbón de origen a animal, encuentra una relación de tipo potencial entre el soluto sorbido y la concentración de equilibrio.<sup>31</sup>

Este modelo Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación:<sup>31</sup>

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

**(Ec. 5)**

En la **Ecuación N° 5** se tiene tres incógnitas  $q_e$ ,  $K_F$  y  $n$ .

Dónde:

$q_e$ : Cantidad adsorbida de ion metálico por unidad de adsorbente en equilibrio (mg/g).

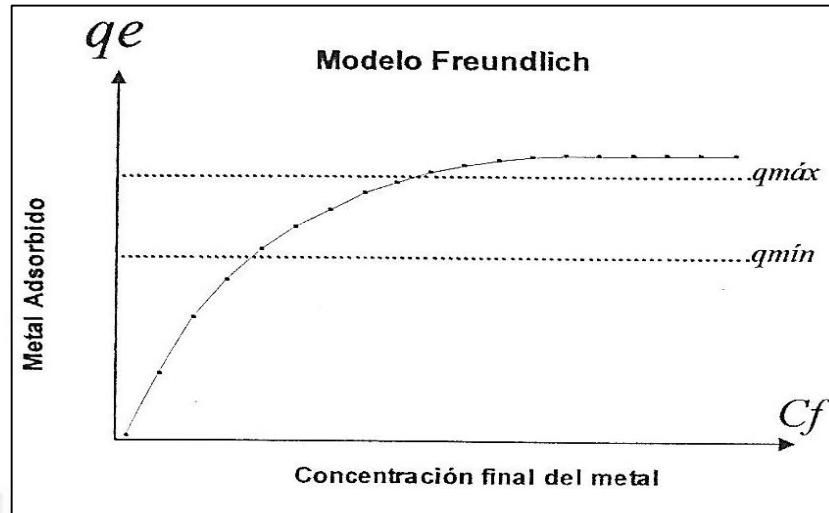
$K_F$ : Constante de Freundlich (relacionado con la capacidad de adsorción) (mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>.

$C_e$ : Concentración del ion metálico (adsorbato) en equilibrio (ppm).

$n$ : Constante de Freundlich, caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción

La isoterma de Freundlich considera que a temperatura constante, la cantidad adsorbida “ $q_e$ ” aumenta con la concentración del adsorbato. La relación entre cantidad adsorbida en equilibrio “ $q_e$ ” y la concentración en el equilibrio “ $C_e$ ” se conoce como

isoterma de adsorción, la cual se debería dar a muy bajas concentraciones del adsorbato.<sup>38</sup>



**FIGURA N° 15. Gráfica del modelo Freundlich**

El modelo Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.<sup>23</sup>

Es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto, como se aprecia en la **Figura N° 15**. Fue desarrollada por el matemático, físico y astrónomo alemán Herwin Finlay Freundlich.<sup>31</sup>

Para aplicar la isoterma Freundlich se debe tener en cuenta lo siguiente:<sup>39</sup>

- No hay quimisorción sino una adsorción física.
- Hay una distribución exponencial de la energía de interacción soluto-adsorbente.
- La superficie del adsorbente es heterogénea.

Por tanto la isoterma Freundlich será válida cuando la adsorción sea solamente un proceso físico.<sup>41</sup>

## 1.8. RESIDUOS DEL OLIVAR COMO ADSORBENTES DE METALES PESADOS

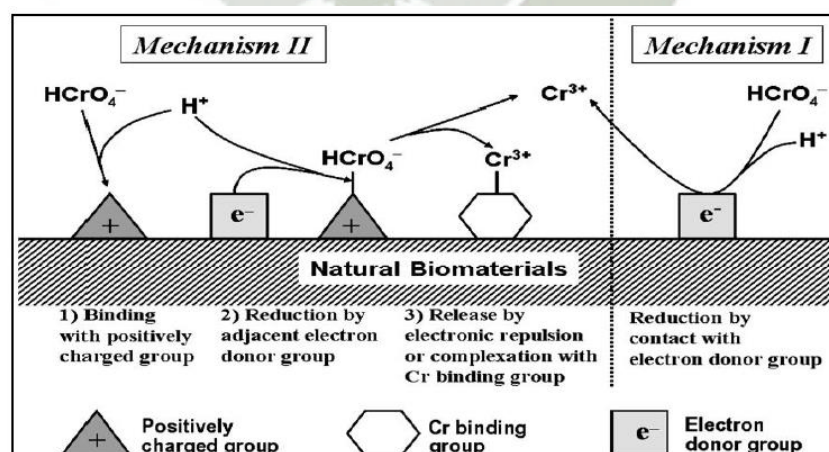
Teniendo en cuenta que la disponibilidad y el bajo coste son los principales factores para seleccionar un adsorbente, los residuos procedentes del aprovechamiento industrial del olivo (*Olea europaea*) son potencialmente, adsorbentes de interés en aquellas zonas donde se cultiva y aprovechan los productos de esta especie arbórea. La interacción del endocarpio con iones de metales de transición es una de las propiedades más estudiadas de este material lignocelulósico.<sup>79</sup>

### a. Mecanismos de adsorción

De acuerdo a diversos estudios realizados para diferentes especies de cromo en fase sólida y acuosa demostraron, que el principal mecanismo de eliminación de cromo (VI) para distintos biomateriales fue la reacción de óxido-reducción de cromo (VI) a cromo (III). Los biomateriales como el endocarpio del olivo, pueden remover el cromo (VI) de medio acuoso mediante dos mecanismos.<sup>79</sup>

- Mecanismo de óxido-reducción directo.
- Mecanismo de óxido-reducción indirecta.

En el mecanismo directo el cromo (VI) se reduce directamente a cromo (III) en la fase acuosa por contacto con el electrón de los grupos donantes del biomaterial, el cromo (III) reducido, forma complejos con el biomaterial.<sup>79</sup> Como se aprecia en la **Figura N° 16**.



**FIGURA N° 16. Representación gráfica del mecanismo de adsorción del cromo (VI)**

El mecanismo indirecto consta de tres pasos: <sup>79</sup>

1. La unión aniónica del cromo (VI) a los grupos cargados positivamente los cuales se encuentran en la superficie del biomaterial, entre estos grupos podemos mencionar los iones carboxilo y amino.
2. La reducción del cromo (VI) a cromo (III) por los grupos donadores de electrones adyacentes del biomaterial.
3. Liberación del cromo (III) reducido en la fase acuosa debido a la repulsión electrónica entre los grupos con carga positiva y el cromo (III).

#### **b. Factores que influyen en la adsorción.**

Es una matriz macromolecular con diferentes tipos de cadenas poliméricas empaquetadas formando una estructura tridimensional. Esta matriz compleja contiene numerosos grupos funcionales polivalentes (como carboxilos, hidroxilos, etc.) que permitirán enlazar iones metálicos en disolución por diferentes mecanismos como la adsorción física.<sup>34</sup>

Los principales factores que afectan directamente la adsorción de metales sobre el endocarpio del olivo son:

##### **- El pH de la solución.**

Esta es una de las variables controlables, debido a que todas las reacciones químicas dependen en gran medida del pH por lo que es tomada muy en cuenta en el proceso de adsorción.<sup>79</sup>

##### **- La concentración del adsorbato.**

A mayor concentración del adsorbato, se alcanza una mayor capacidad de adsorción del adsorbente.<sup>79</sup>

##### **- El tiempo de contacto.**

Esta variable permite el estudio de la cinética de adsorción del adsorbato, basado en el tiempo de contacto infinito es decir, de la velocidad con la cual el adsorbato en solución es adsorbido por el adsorbente.<sup>79</sup>

### - **Tamaño de partícula (granulometría)**

Es la condición física del adsorbente en tamaño y porosidad que permite un área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial los tamaños más pequeños de la partícula proveen mayor área adsorbente. Es importante que el tamaño se adecúe al sistema, partículas muy pequeñas limitan el flujo del efluente, asimismo partículas muy grandes no proveen un contacto adecuado entre las especies metálicas y los sitios de adsorción.<sup>55</sup>

## **1.9. DISEÑO FACTORIAL.**

En un diseño factorial  $2^k$ , para cada factor se consideran dos niveles, que pueden codificarse en los valores +1 (para el más alto) y -1 (para el más bajo). Considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los k factores, se obtiene una matriz de diseño de  $2^k$  filas, cada una de las cuales representa un tratamiento.<sup>23</sup>

Los orígenes de la metodología de superficies de respuesta (en inglés, Response Surface Methodology - RSM) se remiten al trabajo de Box y Wilson<sup>16</sup>. Es una estrategia de experimentación secuencial y modelación que permite estimar las condiciones óptimas de operación de un proceso y mejorar significativamente su resultado en cuanto a costos, tiempos, eficiencia, productividad, cumplimiento de especificaciones y en fin, mejorar su calidad.<sup>23</sup>

La superficie de respuesta permite que el investigador inspeccione de manera visual, la respuesta promedio para cierta zona de los niveles de los factores de interés y evaluar su sensibilidad a dichos factores.

Los desarrollos incorporados hasta ahora en programas computacionales (por ejemplo MINITAB) permiten analizar fácilmente y en forma gráfica modelos polinomiales de primer (efectos lineales y de interacción) y segundo orden (efectos lineales, cuadráticos y de interacción).<sup>23</sup>

En términos generales, para aplicar el diseño factorial se requiere cumplir con los siguientes pasos:

**Reducción de dimensionalidad:** Algunos autores lo llaman cribar, otros tamizar; pero consiste esencialmente en seleccionar de entre muchos, los factores que más significativamente afectan la característica o características de calidad que se pretenden optimizar.<sup>23</sup>

**Experimento con modelo de primer orden:** Una vez cumplida la etapa de reducción de dimensionalidad, se efectúa un estudio más completo y controlado de dichos factores. - diseños  $2^k$ : el cuál indica que se estimará el efecto que sobre la característica de calidad presentan k factores, cada uno de estos probado en 2 niveles (nivel alto y nivel bajo); se probarán entonces  $2^k$  tratamientos.<sup>23</sup>

**Método de máxima pendiente en ascenso:** El método de máxima pendiente en ascenso consiste en ejecutar una secuencia de experimentos a lo largo de la línea de máximo incremento de la respuesta. Si el modelo ajustado de primer orden es adecuado, la información que éste proporciona se utiliza para determinar una dirección en la cual se espere observar mayores valores de la variable respuesta. A medida que se avanza sobre la superficie ajustada en la dirección en que se incrementan los valores de la respuesta y se va llegando a una región en la que haya curvatura en la superficie real, el incremento en la respuesta se estabilizará en el punto más alto de la superficie ajustada. Si se continúa en esta dirección y la altura de la superficie disminuye, se lleva a cabo un nuevo conjunto de experimentos y se ajusta de nuevo el modelo de primer orden. Se determina una nueva dirección hacia valores crecientes de la respuesta y se ejecuta otra secuencia de experimentos en la dirección determinada. Este proceso continúa hasta que se hace evidente que a partir del método no se puede obtener un incremento en la respuesta o éste es muy pequeño.<sup>23</sup>

## CAPITULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. LUGAR DE EJECUCIÓN.

El presente trabajo de investigación se realizó en el laboratorio de procesos H-101 y el laboratorio de investigación docente H-202 de la Universidad Católica Santa María, durante el periodo de agosto del 2013 hasta enero del 2014.

#### 2.2. MATERIALES

##### **Material de Estudio.**

Se utilizó el endocarpio del fruto del olivo triturado y tamizado (polvo), el cual fue recolectado en el distrito de Yauca en el mes de Junio época de cosecha.

##### **Material de Laboratorio.**

- Beakers de 25 ml, 50 ml, 100 ml.
- Buretas de 25 ml.
- Matraz de 50 ml, 100 ml.
- Fiolas de 2 ml, 5 ml, 10 ml.
- Probetas de 25 ml y 50 ml.
- Micropipeta.
- Propipeta.
- Pipetas de 1 ml, 2 ml, 5 ml, y 25 ml.
- Varillas de vidrio.
- Portafiltro para jeringa de 13mm.
- Tamizador de 250  $\mu$ m y 1000  $\mu$ m.
- Mortero.

### **Equipos de Laboratorio.**

- Estufa esterilizador Memmert.
- Espectrofotómetro Cary 60 Agilent.
- Agitador con superficie de refrigeración y calefacción (Jar Test).
- Balanza analítica Ohaus Adventurer AR31.
- pH metro Jenway 3510 pH Meter.

### **Reactivos.**

- Dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). P.A. Merck.
- Nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) 0.1 M. P.A. Rieder-de-haën.
- Difenilcarbazida. P.A. Merck.
- Ácido bórico. P.A. Merck. 95 %.
- Ácido fosfórico. P.A. Merck 25 %
- Ácido clorhídrico 0.5 N. P.A. Merck 37 %
- Ácido acético Glacial. P.A. Diproquim.98 %
- Ácido acético glacial. P.A. Diproquim.98 %
- Agua destilada.

### **Buffers**

- Buffer de calibración pH 2, pH 6. P.A. Biodips SAC.
- Buffer Britton Robinson.

### **Otros Materiales.**

- Frascos de vidrio.
- Botellas de plástico 500 ml y 1000 ml.
- Botellas de vidrio color ámbar 500 ml y 1000 ml.
- Cámara fotográfica.
- Papel filtro.
- Papel aluminio.
- Papel craft.
- Picetas.

## 2.3. MÉTODOS.

### 2.3.1. RECOLECCIÓN DEL ADSORBENTE.

La muestra se recolectó del distrito de Yauca en el mes de Junio, en época de cosecha.

### 2.3.2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE.

Para la preparación de la muestra se despepito el fruto del olivo, el siguiente paso consistió en el lavado con abundante agua del endocarpio del fruto del olivo (pepas de aceituna) con ello se logró eliminar los restos de mesocarpio (pulpa) que aun quedaron en la despepitacion.

Seguidamente todo el material ya limpio y enjuagado con agua destilada se procedió al secado que consistió en exponerlos a la acción del sol durante un día. **Figura N° 17.**

Posteriormente se trituro el endocarpio de manera casera con la ayuda de un martillo (debido a lo duro del material no se realizó en una picadora), procediendo luego con la ayuda de un mortero a realizar una trituración más fina. **Figura N° 18.**

Se procedió a tamizar el material utilizando los tamices número 60 el cual pertenece al tamaño de 250  $\mu\text{m}$  con una apertura de 0.0098 inches y numero 18 el cual pertenece al tamaño de 1000  $\mu\text{m}$  con una apertura de 0.0394 inches.



**FIGURA N° 17. Endocarpio del fruto del olivo**

Este material tamizado se colocó en frascos de vidrio, debidamente limpios y rotulados para su posterior utilización. **Figura N° 19.**



**FIGURA N° 18. Trituración fina con mortero**

Dicho material tamizado fue secado nuevamente en la estufa a 60°C por un día para eliminar la presencia del aceite natural del material, luego fue lavado 3 veces con agua hervida para eliminar cualquier impureza, se dejó secar a temperatura ambiente.



**FIGURA N° 19. Material tamizado de tamaño 250 µm (izquierda) y tamaño 1000 µm (derecha).**

### 2.3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ADSORBENTE

Se realizó la caracterización fisicoquímica del endocarpio del fruto del olivo en laboratorios de análisis. **Anexo N°6.**

### 2.3.4. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) POR EL MÉTODO ESPECTOFOTOMETRICO.

Para realizar la curva de calibración se preparó las siguientes soluciones:

- **Solución stock (500 ppm):** La solución se preparó a partir de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ). Para ello se pesó 1 g del reactivo, se secó a  $105^\circ C$  por 1 hora, luego del secado se pesó 141.4 mg de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) disolviéndolo con agua destilada en una fiola de 100 ml.
- **Solución estándar (10 ppm):** Se diluye 2 ml. de la solución stock en agua destilada en una fiola de 100 ml.
- **Solución ácido clorhídrico (HCl) 0.5 N:** Se diluye 4.291 ml. de ácido clorhídrico (HCl) en agua destilada en una fiola de 100 ml.
- **Solución nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) 0.1 M:** Se pesa 4.251 g de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) disolviéndolo en agua destilada en una fiola de 500 ml.
- **Solución de difenilcarbazida ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ):** Se pesa 50 mg de difenilcarbazida disolviéndolo en acetona en una fiola de 10 ml. Lugo se cubrió con papel aluminio para evitar el contacto con la luz.
- **Soluciones estándar o patrones:** Estas soluciones fueron preparadas instantes antes del análisis porque son inestables. Se dispuso de 6 fiolas aforados de 10 ml y se rotuló del uno al seis; se agregó
- **Fiola N°1:** 0.3 ml.
- **Fiola N°2:** 0.4 ml.

- **Fiola N°3:** 0.5 ml.
- **Fiola N° 4:** 0.6 ml.
- **Fiola N° 5:** 0.8 ml.
- **Fiola N° 6:** 0.9 ml.

A la fiola N° 7 no se le añadió dicho reactivo pues esta fue nuestra solución blanco, como se aprecia en la **Tabla N° 8**. Donde están todas las concentraciones de Cromo y las cantidades de reactivos (Solución estándar, ácido clorhídrico, nitrato de sodio) las cuales se adicionó para determinar la Curva de Calibración.

Luego se agregó a cada fiola 0.2 ml de solución de difenilcarbazida; se diluyó cada solución con agua destilada hasta el aforo, se tapó la fiola, se homogenizó y se dejó en reposo durante media hora.

**TABLA N° 8. Preparación de soluciones para la curva de calibración.**

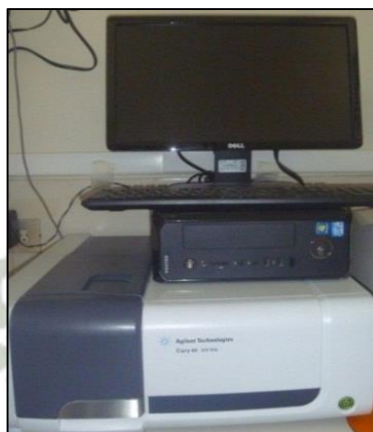
N° estándar	Volumen Stock (ml)	Ácido Clorhídrico (ml)	Nitrato de Sodio (ml)	Difenilcarbazida (ml)	Concentración (mg/ml)	Volumen (ml)
1	0.3	1.2	6	0.2	0.3	10
2	0.4	1.2	6	0.2	0.4	10
3	0.5	1.2	6	0.2	0.5	10
4	0.6	1.2	6	0.2	0.6	10
5	0.8	1.2	6	0.2	0.8	10
6	0.9	1.2	6	0.2	0.9	10

- **Determinación de la Longitud de Onda Analítica.**

Se utilizó un espectrofotómetro CARY 60 AGILENT, como se aprecia en la **Figura N° 20.**, donde se realizó un barrido completo de longitudes de onda para identificar la máxima absorbancia del cromo.

Seguidamente se midió las absorbancias de cada solución en una cubeta 1 cm.

- **Solución buffer Britton Robinson:** Se disolvió 1.23 g de ácido bórico, 1.35 ml de ácido fosfórico, 1.239 ml de ácido acético glacial y 2 ml de dicromato de potasio en una fiola de 500 ml enraizado con agua destilada.



**FIGURA N° 20. Espectrofotómetro UV-VIS AGILENT CARY 60.**

### 2.3.5. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

Se validó el método para la determinación de cromo (VI), empleando los siguientes parámetros: linealidad, precisión y límites de detección-cuantificación.

#### 2.3.5.1 Linealidad.

La linealidad es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente o por medio de transformaciones matemáticas proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido.<sup>1</sup>

Dentro de los procedimientos para verificar la linealidad utilizamos:

- **Significación estadística de la desviación estándar de la pendiente.**

Partiendo de la **Ecuación N°6**, se comprobó la existencia de una pendiente significativamente distinta a cero mediante la prueba t de Student.

$$t_{\text{exp}} = \frac{b}{S_b}$$

(Ec. 6)

Donde  $S_b$  se obtuvo del cálculo de la varianza residual  $S^2_{xy}$  a partir de la siguiente ecuación:

$$S^2_{xy} = \frac{\sum y^2 - a \sum y - b \sum xy}{n-2}$$

(Ec. 7)

Dónde:

$S^2_{xy}$ : Varianza residual.

y : Variable dependiente

x : Variable independiente.

n : Tamaño muestral.

y  $S_b$ : Varianza de la pendiente.

$$S_b = \frac{S^2_{xy}}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

(Ec. 8)

A partir de la siguiente ecuación se halló la Pendiente b:

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}$$

(Ec. 9)

Se obtuvo los intervalos de confianza de la pendiente “b” utilizando la siguiente fórmula:

$$b \pm t_{\text{tablas}} * S_b$$

(Ec. 10)

Donde “t” es el valor de la distribución Student para n-2 grados de libertad y un nivel de significación  $\alpha$  igual a 0.05.

- **Test de proporcionalidad.**

El test de proporcionalidad nos permitió evaluar si la recta pasa por el origen de coordenadas determinando si la variable independiente es significativamente distinta a cero.<sup>1</sup>

Para llevar a cabo este test se recurrió como el caso anterior a una prueba de significación t de Student (n-2 grados de libertad,  $\alpha= 0.05$ ).

$$t_{\text{exp}} = \frac{a}{S_a} \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde  $S_a$  (desviación estándar de la ordenada en el origen de la recta de regresión) se obtiene a partir del cálculo de la varianza residual del término independiente  $S^2_{xy}$ :

$$S_a = \sqrt{S_b^2 \frac{\sum x^2}{n}} \quad (\text{Ec. 12})$$

A partir de la siguiente ecuación se halló el término Independiente a:

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n} \quad (\text{Ec. 13})$$

Se puede obtener los intervalos de confianza utilizando la siguiente fórmula:

$$a \pm t_{\text{tablas}} * S_a \quad (\text{Ec. 14})$$

### 2.3.5.2 Precisión.

Para evaluar la precisión del sistema se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación haciendo uso del programa Microsoft Excel a concentraciones de 10, 25, y 40 ppm.

La precisión fue verificada evaluando las condiciones de repetitividad del sistema. La cual fue expresada matemáticamente por el coeficiente de variación a determinadas medidas y se utilizó la siguiente ecuación:

$$CV(\%) = \frac{s}{x} * 100$$

(Ec. 15)

Dónde:

s: Desviación estándar.

x: Media aritmética.

CV : Coeficiente de variación.

Esta experimentación se realizó por triplicado.

### 2.3.5.3 Determinación de los Límites de detección y cuantificación.

En este caso para determinar tanto el Límite de cuantificación como en el Límite de determinación, “ $Y_{bl}$ ” y “ $S_{bl}$ ” fueron hallados por el método basado en la extrapolación de la recta de calibrado a concentración cero.

Se trata de un procedimiento aplicable también a métodos analíticos instrumentales que proporcionan resultados numéricos y dirigido a evitar el cálculo, en ocasiones costoso en tiempo, de la señal media del blanco y su desviación estándar. Utilizando la pendiente de la recta de calibrado, pero en este caso sustituye el valor real de un blanco, por la extrapolación de dicha recta.<sup>1</sup>

### - Límite de detección.

El Límite de detección de un procedimiento analítico corresponde a la cantidad o concentración mínima de un analito que puede ser detectada pero no necesariamente cuantificada con un valor exacto.<sup>1</sup>

La mayoría de criterios coinciden en que el Límite de detección se define como la mínima cantidad de analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.

El Límite de detección es un término solo cualitativo.<sup>1</sup>

De acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 16)

Dónde:

LOD: Límite de detección.

b: Pendiente de la curva de calibración .

$Y_{bl}$ : Respuesta de la recta de calibración, estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero.

$S_{bl}$ : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.

n: Tamaño muestral.

### - Límite de Cuantificación.

La cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento. La concentración más baja para mediciones cuantitativamente precisas. Analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada precisión y exactitud.<sup>1</sup>

Fue hallado de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 17)

Dónde:

LQD: Límite de cuantificación.

b: pendiente de la recta de regresión.

$Y_{bl}$ : Respuesta de la recta de calibración, estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero.

$S_{bl}$ : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida.

n: Tamaño muestral.

### 2.3.6. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO.

Se añadió a cada vaso 50 ml de buffer Britton Robinson y 50 ml de agua destilada con concentraciones de 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 mg/L, a las cuales se les midió el pH y se ajustó hasta pH 2 con buffer Britton Robinson.

Se tomó 2 ml de muestra este será el referente al tiempo cero, se colocó en viales para su posterior determinación.

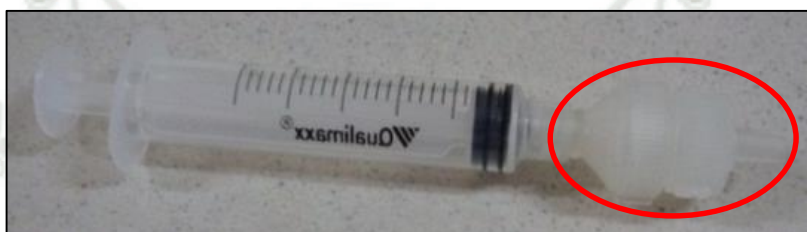
Se pesó 1 g de endocarpio proveniente del fruto del olivo de tamaño de partícula de 250  $\mu$ m, las cuales fueron añadidos en cada uno de los vasos.

Se colocó la solución en agitación en el Jar Test **Figura N° 21**. El cual consiste en seis paletas las cuales están en movimiento constante agitando la solución a 150 rpm, con una temperatura 18 °C (temperatura ambiente).

Se tomó 2 ml de muestra y se hizo pasar por un portafiltro para jeringa de 13 mm el cual se muestra en la **Figura N° 22**. , donde al pasar los 2 ml extraídos de la disolución cromo-endocarpio a través del portafiltro el cual tiene en el medio un disco de papel filtro se obtiene una muestra libre de endocarpio. Este procedimiento se hizo a los 2, 5, 10, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos.



**FIGURA N° 21. Jar Test.**



**FIGURA N° 22. Portafiltro para jeringa de polipropileno de 13 mm.**

En el presente trabajo de investigación se evaluó la cinética de adsorción, cumpliendo con los parámetros mencionados en la **Tabla N° 9**.

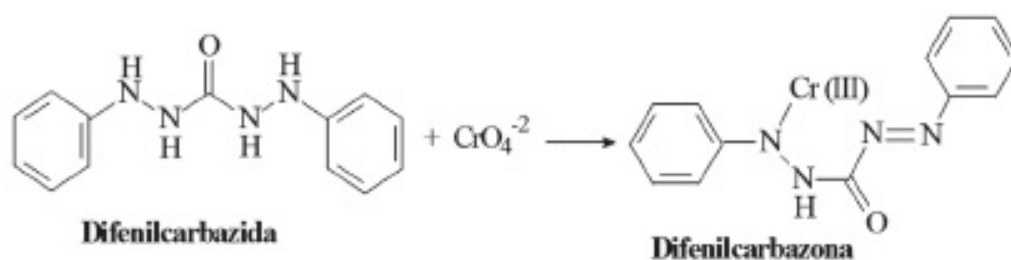
**TABLA N° 9. Parámetros del proceso de adsorción.**

PARÁMETROS	UNIDAD
pH	2
Masa de adsorbente	1 g
Tamaño de partícula	250 $\mu\text{m}$
Volumen	0.100 L
Tiempo	240 min
Temperatura	18°C

### 2.3.7. DETERMINACIÓN DE CROMO (VI)

El método de la 1,5 difenilcarbazida ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) consistió en reducir el cromo (VI) a cromo (III) con el reactivo dicromato de potasio en un medio ácido se ajustó a más o menos el  $pH=2$ , con solución buffer, en estas condiciones se agregó el reactivo nitrato de sodio y ácido clorhídrico.

Este procedimiento se realizó por triplicado. Véase la **Figura N° 23**.



**FIGURA N° 23. Estructura de acomplejante 1,5-difenilcarbazida.**

### 2.3.8. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE CROMO (VI)

Esta prueba se realizó para determinar el porcentaje de cromo (VI) adsorbido por el endocarpio del fruto del olivo siendo esta la materia orgánica en investigación.

Para esta prueba se añadió en un beacker de 50 ml. la solución buffer ajustado a  $pH 2$  y 50 ml de agua destilada, luego se añadió 1 gr. y 3 gr. de endocarpio del fruto del olivo con las concentraciones de cromo (VI) a 10,15, 20, 25, 30 ,35 y 40 ppm.; luego fueron puestos en agitación en el Jar Test a 150 rpm, a una temperatura de  $18^{\circ}C$  y se tomaron dos muestras cada una de 2 ml a tiempo 0, 2, 5,10,30,60,120,180 y 240 minutos, las cuales fueron colocadas en frascos debidamente rotulados.

Este procedimiento se realizó por triplicado. Véase en la **Figura N°24**.



**FIGURA N° 24. Agitación en el Jar Test.**

Para la determinación de cromo (VI) se tomaron de los frascos rotulados 200  $\mu$ l de las muestras en agitación a los diferentes tiempos los cuales fueron colocados en una fiola de 10 ml. a los que se les adiciono 6 ml. de nitrato de sodio; 1.2 ml. de ácido clorhídrico y 200  $\mu$ l de difenilcarbazida se diluyó con agua destilada hasta el aforo, se tapó la fiola de 10 ml, se homogenizó y se dejó en reposo durante media hora para luego determinar su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm. Como podemos apreciar en las **Figuras N° 25 y 26.**

Esta prueba se hizo también a pH 6, utilizando la técnica anteriormente descrita.



**FIGURA N° 25. Frascos rotulados con muestra a analizar.**



**FIGURA N° 26. Muestras a ser analizadas en el espectrofotómetro.**

Además mediante el programa de Equilibrium Diagrams Software (Hydra-Medusa), se estableció el diagrama químico dominante en la solución preparada según la concentración y en función del pH.

### **2.3.9. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.**

La cinética de la adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución y además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, por tal razón se requiere el conocimiento de las leyes de velocidad que describen el sistema de adsorción, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso.<sup>11</sup>

En general, la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas por adsorción depende de los mecanismos químicos que involucran las interacciones de los iones metálicos con los grupos activos específicos asociados con la pared celular del biosorbente. Por lo tanto la cinética de la bioadsorción indica la evolución de cada una de las etapas a través de las cuales ésta se lleva a cabo y cuál de ellas es la que controla el proceso (reacción química, difusión y/o transferencia de masa).<sup>11</sup>

Se determinó la cinética de adsorción de nuestra investigación a través de los modelos matemáticos de primer y segundo orden.

### 2.3.9.1. Modelo matemático de primer orden.

Este modelo de adsorción de primer orden (Lagergren) queda expresado mediante la siguiente ecuación: <sup>38, 50</sup>

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{mq_{11}}{C_0V} [1 - e^{-K_1t}]$$

(Ec. 18)

En la **Ecuación N° 18**. se hallaron dos incógnitas que viene a ser  $q_{11}$  y  $K_{11}$ .

Dónde:

$C_t$ : Concentración del cromo (VI) para cada tiempo en estudio (ppm).

$C_0$ : Concentración inicial de cromo (VI) (ppm).

$q_{11}$ : Cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio en equilibrio (mg/g).

$K_{11}$ : Constante de adsorción de primer orden, (velocidad de adsorción) ( $\text{min}^{-1}$ ).

$V$ : Volumen de la solución (L).

$m$ : Cantidad de endocarpio adicionada (g).

$t$ : Tiempo de contacto (min).

### 2.3.9.2. Modelo matemático de segundo orden.

Este modelo de Segundo Orden queda expresado mediante la siguiente ecuación: <sup>38, 50</sup>

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{mq_{22}}{C_0V} \left[ 1 - \frac{1}{\beta_2 + K_{22}t} \right]$$

(Ec. 19)

En la **Ecuación N° 19**. Se hallaron tres incógnitas  $q_{22}$ ,  $\beta_2$  y  $K_{22}$ .

Dónde:

$C_t$ : Concentración del cromo (VI) para cada tiempo en estudio (ppm).

$C_0$ : Concentración inicial de cromo (VI) (ppm).

$q_2$ : Cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio en equilibrio (mg/g).

$K_2$ : Constante de adsorción de segundo orden (velocidad de adsorción) ( $\text{min}^{-1}$ ).

$\beta_2$ : Constante de segundo orden.

$V$ : Volumen de la solución (L).

$m$ : Cantidad de endocarpio adicionada (g).

$t$ : Tiempo de contacto (min).

Se pudo hallar las variables de las E-cuaciones de primer y segundo orden, utilizando el procedimiento Marquardt –Levenberg. Esto se hizo con ayuda de la función “Solver” de Excel; los valores estadísticos de incertidumbre y el coeficiente de regresión “ $R^2$ ” fueron determinados utilizando el software “Solvstat”.

### 2.3.10. DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMA DE ADSORCIÓN PARA EL CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO.

La cantidad de sustancia adsorbida “ $q_t$ ” se halló mediante la siguiente ecuación: <sup>41</sup>

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V$$

(Ec. 20)

Dónde:

$q_t$ : Cantidad de cromo (VI) adsorbido para cada tiempo de estudio (mg /g).

$C_0$ : Concentración inicial de cromo (VI) en solución (ppm).

$C_t$ : Concentración de cromo (VI) para cada tiempo en estudio (ppm).

$V$ : Volumen de la solución (L).

$m$ : Cantidad de endocarpio adicionada (g).

Las isothermas de adsorción fueron evaluadas mediante ecuaciones matemáticas que describieron el proceso de adsorción, siendo los modelos utilizados el de Freundlich y Langmuir.<sup>41</sup>

### 2.3.10.1. Modelo de Isotherma Freundlich.

Este modelo de Freundlich se expresa mediante la siguiente ecuación: <sup>31</sup>

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 21})$$

En la **Ecuación N° 21.** se hallaron tres incógnitas  $q_e$ ,  $K_F$  y  $n$ .

Dónde:

$q_e$  : Cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio en equilibrio (mg/g).

$K_F$  : Constante de Freundlich (relacionado con la capacidad de adsorción) (mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup>.

$C_e$  : Concentración del cromo (VI) en equilibrio (ppm).

$n$ : Constante de Freundlich, caracteriza la heterogeneidad del sistema o intensidad de adsorción.

### 2.3.10.2. Modelo de Isotherma de Langmuir.

Este modelo Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación: <sup>48</sup>

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Ec. 22})$$

En la **Ecuación N° 22.** se hallaron tres incógnitas  $q_e$ ,  $q_{\max}$  y  $K_L$ .

Dónde:

$Q_e$  : Cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio en equilibrio (mg/g).

$Q_{max}$ : Cantidad máxima de cromo (VI) adsorbido para formar una monocapa completa (capacidad de adsorción) (mg/g).

$K_L$ : Constante de Langmuir, relacionada con la afinidad de los sitios de enlace y la energía de adsorción (L/mg).

$C_e$ : Concentración del cromo (VI) en equilibrio (ppm).

La intensidad de adsorción característica principal de la Isoterma de Langmuir se puede expresar en términos del Factor Constante de Separación Adimensional “ $R_L$ ”, y la ecuación se define así: <sup>1,23</sup>

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_o)}$$

(Ec. 23)

Dónde:

$K_L$ : Constante de Langmuir (L/mg).

$C_o$  : Concentración inicial de cromo (VI) (ppm).

### **2.3.11. DISEÑO FACTORIAL PARA LA OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO.**

A partir de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) se preparó una solución stock de 100 mg/L para luego tomar alícuotas y así obtener concentraciones iniciales de 10 y 40 mg/L en vasos de 100 ml, ajustando el pH a 2 y 6 y con una dosis de 1 y 3 g respectivamente, la solución de cromo (VI) fue agitada continuamente por 240

minutos (tiempo de contacto) a una temperatura de 18 °C (ambiente), tomándose muestras a los 0, 2, 5, 10, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos.

Se hizo un diseño experimental de  $2^4$  lo que quiere decir 4 factores (pH, Tamaño de partícula, concentración [cromo VI] y cantidad del adsorbente) y 2 niveles (altos +1 y bajo -1).

Dieciséis experimentos con todas las combinaciones posibles de las variables, se realizaron por duplicado y una matriz específica se estableció de acuerdo a sus niveles altos y bajos, como se muestra en las siguientes, **Tabla N° 10 y 11**.

**TABLA N° 10. Factores Altos y Bajos.**

<b>FACTOR</b>	<b>Bajo (-1)</b>	<b>Alto (+1)</b>
Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	250	1000
pH	2.0	6.0
Concentración Inicial (mg/L)	10	40
Cantidad del adsorbente (g)	1.0	3.0

El procedimiento seguido para encontrar los valores óptimos fue el siguiente:

**- Eficiencia del proceso de remoción (%).**

La importancia de todos los factores se pudo evaluar simultáneamente con menor número de experimentos. El tamaño de partícula, la cantidad del adsorbente, la concentración inicial del metal (cromo VI) y el pH, que fueron los factores importantes para la optimización de la adsorción, esta interacción entre factores fue analizado en dos niveles. Así mismo, en el presente estudio se determinó la capacidad de remoción del metal.

La eficiencia de remoción fue definida como:

$$R\% = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \quad (\text{Ec. 24})$$

Dónde:

$C_i$ = Concentración inicial de cromo (VI) en solución.

$C_f$ = Concentración final de cromo (VI) en solución.

**TABLA N° 11. Principales efectos para el análisis del diseño factorial.**

Ensayo	Cromo VI (ppm)	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Cantidad (g)	pH
1	10	250	1	2
2	40	250	1	2
3	10	1000	1	2
4	40	1000	1	2
5	10	250	3	2
6	40	250	3	2
7	10	1000	3	2
8	40	1000	3	2
9	10	250	1	6
10	40	250	1	6
11	10	1000	1	6
12	40	1000	1	6
13	10	250	3	6
14	40	250	3	6
15	10	1000	3	6
16	40	1000	3	6

- Parámetros estadísticos para un diseño de  $2^4$ .

Los resultados fueron analizados utilizando el programa **MINITAB 16.0** para Windows y fueron determinados los principales efectos e interacciones entre los factores.

**- Ecuación del modelo.**

Se sustituyeron los coeficientes de regresión para obtener la ecuación del modelo que relaciona el nivel de los parámetros y la eficiencia de remoción del metal.

**- T-Student.**

Se hizo el diagrama de Pareto con el programa **MINITAB 16.0** para determinar la importancia individual y la interacción entre los efectos. Donde la t de Student se realizó para determinar si los efectos calculados fueron significativamente diferentes a cero.

**- Análisis de la varianza (ANOVA).**

Para la determinación de la varianza se utilizó una gráfica de interacciones para visualizar el efecto de interacción de dos factores en la respuesta y para comparar la fuerza relativa de los efectos.

**- Modelo de ajuste.**

Se ajustó el modelo de acuerdo al estadístico  $R^2$  ajustada, que es más apropiado para comparar modelos con diferente número de variables independientes y se hizo la adecuación del modelo con los efectos estadísticamente significativos del resultado reducido de **ANOVA** y se procedió a la refinación de la ecuación.

Para cada combinación de factores, **MINITAB** grafica la respuesta y conecta los puntos para el nivel bajo y alto del factor graficado en el eje X. Una interacción está presente cuando el cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor depende del nivel de un segundo factor. <sup>67</sup>

Se graficó la probabilidad normal para la remoción de cromo (VI) con endocarpio del fruto del olivo, con esta gráfica se prueba si la ecuación sigue la tendencia de la recta, si los datos están cercanos y si se ajusta.

**- Efectos significativos de las variables en el proceso de adsorción.**

Se determinó los efectos más significativos de acuerdo al porcentaje de remoción en relación al pH, cantidad del adsorbente, concentración del metal y tamaño de partícula.

**- Gráfica de superficie y contorno.**

Las gráficas de contorno y superficie son útiles para establecer valores de respuesta y condiciones operativas deseables.

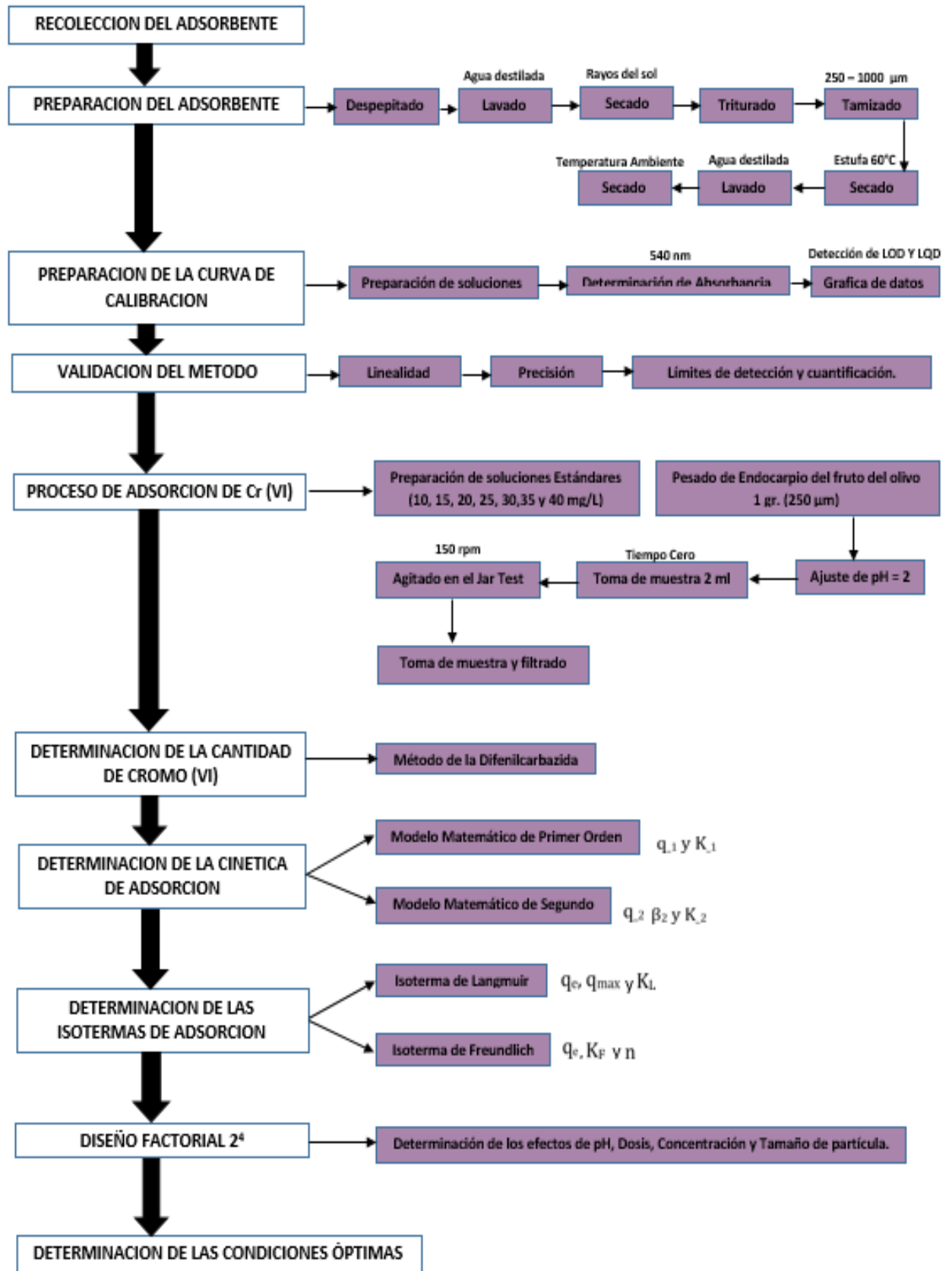
Una gráfica de contorno provee una vista bidimensional donde todos los puntos tienen la misma respuesta y están conectados para producir líneas de contorno de respuestas constantes.

Una gráfica de superficie provee una vista tridimensional que puede suministrar una imagen más clara de la superficie de respuesta.

**- Valores óptimos.**

Se determinó el camino de máximo ascenso para la remoción de cromo (VI), este es el trayecto, desde el centro de la región experimental actual, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. El programa también calculó la remoción estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales se pudo comparar los resultados y obtener los valores óptimos para el proceso de adsorción de cromo (VI) con el endocarpio del fruto del olivo.

## 2.4. FLUJOGRAMA DE ACTIVIDADES.



## CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. RECOLECCIÓN DEL ADSORBENTE.

Durante el mes de Junio se realiza la cosecha de olivo en el distrito de Yauca, para la recolección de aceituna en el campo se pidió la colaboración de algunos agricultores explicando el motivo de dicha investigación, pudiendo recolectar 200 unidades de aceituna.

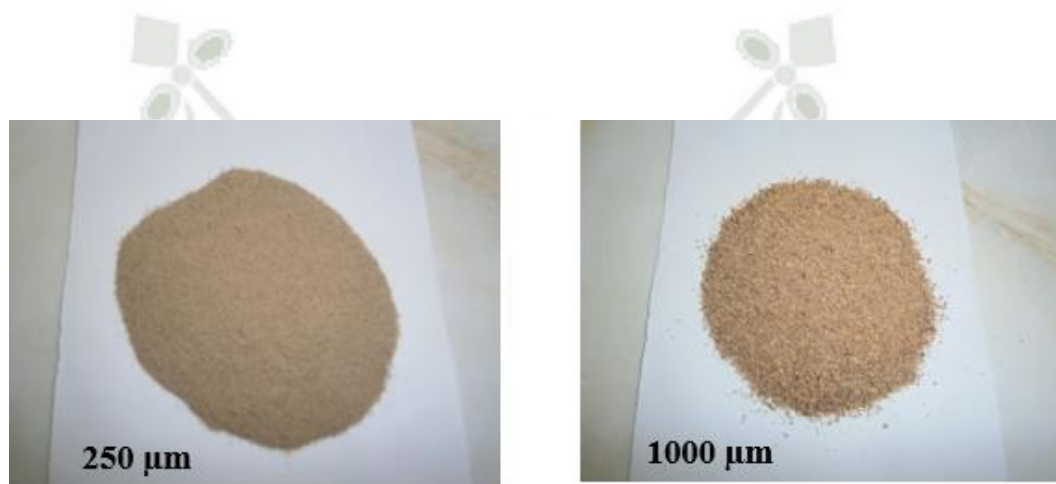
### 3.2. PREPARACIÓN DEL ADSORBENTE.

En el proceso de preparación el endocarpio del fruto del olivo (pepas de aceituna) se evidencio que al ponerlos en contacto con el sol para su secado natural pasaron de tener un color morado a un color naranja, esto se debe a la perdida de humedad que sufre por dicha exposición. Para realizar el estudio granulométrico del bioadsorbente con objeto de determinar la distribución de tamaños de los mismos después de la trituración. Para ello, se ha procedido a pesar 100 g. de adsorbente para la trituración del sólido y su posterior separación por tamaños utilizando tamices normalizados de la serie ASTM (American Society for Testing Materials) con los tamaños de malla que se muestran en la **Tabla N° 12**. Así mismo, en la **Figura N° 27** se muestra el porcentaje de polvo de endocarpio del fruto del olivo con un tamaño de 250  $\mu\text{m}$  y 1000  $\mu\text{m}$  respectivamente que representa cada fracción con respecto a la masa total.

El uso de este tipo de pretratamiento coincide con los que expone la investigadora **M. Angeles Martin Lara**<sup>55</sup> “En muchas ocasiones son necesarios ciertos tratamientos previos del biosorbente como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del mismo. En otras ocasiones, una etapa de carbonización o de oxidación puede proporcionar biosorbentes con mayor capacidad de biosorción, en general, se distinguen dos tipos de pretratamientos: los físicos (molienda, tamizado, lavado) y los químicos, en los que el biosorbente se hace reaccionar con un agente químico”.

**TABLA N° 12. Tamices normalizados por la A.S.T.M. utilizados en el estudio granulométrico del adsorbente.**

N° malla (ASTM)	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )	Inches
60	250	0.0098
18	1000	0.0394



**FIGURA N° 27. Polvo de endocarpio del fruto del olivo (*Olea europaea*) de 250  $\mu\text{m}$  (Izquierda) y 1000  $\mu\text{m}$  (Derecha).**

Al polvo obtenido por contener todavía la presencia de aceite natural se le realizó un secado en la estufa a 60°C por un día, para poder eliminar el aceite natural logrando la presencia de color al reaccionar la difenilcarbazida con el cromo (VI), reacción que no se pudo evidenciar antes del secado.

### **3.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL ADSORBENTE.**

Un análisis inmediato (% peso) nos permitió elaborar una comparación fisicoquímica del endocarpio del fruto del olivo en la cual se detalla el porcentaje de carbono, material volátil, humedad y ceniza. Como se puede observar en la **Tabla N° 13**.

El análisis inmediato nos proporciona información sobre el comportamiento del adsorbente al calentarlo, en cuanto a que parte escapa como gas y vapores y que parte permanece fija.

Los resultados del análisis inmediato pueden ser utilizados para:

1. Determinar el rango del carbono.
2. Indicar la razón entre sus constituyentes combustibles y no combustibles.

**TABLA N°13. Comparación de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio del fruto del olivo. Anexo N°6.**

<b>ANALISIS INMEDIATO</b>	<b>PORCENTAJE (%)</b>
<b>Carbono</b>	<b>59,96 %</b>
<b>Material Volátil</b>	<b>93,55 %</b>
<b>Humedad</b>	<b>5,09 %</b>
<b>Ceniza</b>	<b>1,36 %</b>

Los resultados obtenidos en la tabla difieren de los resultados expuestos en la investigación de **Saloua Ben Driss, Alami**<sup>79</sup>, esta diferencia se da en cantidad numérica mas no en porcentaje (%), evidenciando en ambas investigaciones que el porcentaje de material volátil es mayor, seguido de carbono, humedad y ceniza.

Como se aprecia en la **Tabla N° 14**.

**TABLA N°14. Comparación Teórico – Práctico de las propiedades fisicoquímicas del endocarpio del fruto del olivo.**

Conozcamos las propiedades fisicoquímicas del endocarpio del fruto del olivo en un análisis inmediato:

<b>TEÓRICO</b> ( Realizada por la Investigadora Saloua Ben Driss, Alami)		<b>PRACTICO</b> ( Realizada para la sustentación de esta Tesis)	
<b>ANÁLISIS INMEDIATO</b>	<b>%</b>	<b>ANÁLISIS INMEDIATO</b>	<b>%</b>
Carbono	21,98 %	Carbono	59,96 %
Material volátil	76,40 %	Material volátil	93,55 %
Humedad	13,12 %	Humedad	5,09 %
Ceniza	1,62 %	Ceniza	1,36 %

Se denomina carbono al residuo combustible que queda al eliminar el material volátil en una muestra de carbón.

De forma general se puede decir que el carbono representa la porción de combustible que debe quemar en estado sólido, bien en el lecho de un hogar o como partículas pulverizadas en una caldera.

El contenido en material volátil es uno de los parámetros más frecuentemente empleados en los sistemas de clasificación. Además, la cantidad de materia volátil

puede darnos una idea del comportamiento del endocarpio frente a los procesos de combustión, licuefacción y coquización, a que puede ser sometido.

El endocarpio contiene cantidades variables de agua. Sin embargo, la determinación de su contenido en humedad no resulta tan fácil como podría parecer a primera vista, ya que la muestra frecuentemente pierde parte de esta humedad durante su permanencia en la atmosfera.

Las cenizas son el residuo no combustible que permanece después de la completa incineración del carbón.

### **3.4. PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMO (VI) POR EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO.**

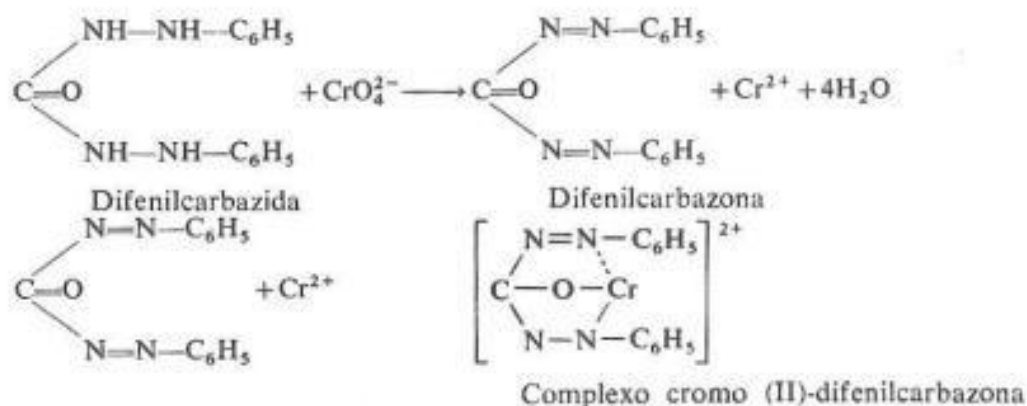
Para poder hacer el cálculo de la concentración de cromo (VI) de una disolución es necesario, previamente, obtener la recta de calibrado. Para ello, se parte de disoluciones con concentraciones conocidas de cromo (VI), a las que se le ajusta el pH.<sup>83</sup>

El método espectrofotométrico permitió cuantificar las concentraciones de cromo (VI) en forma independiente, de acuerdo con el método espectrofotométrico de la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, reacciona el cromo (VI) resultando la formación de un complejo de difenilcarbazona mas cromo (III) dando un color violeta <sup>72</sup>. La intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de cromo (VI), dicho complejo se aprecia en **la Figura N° 28**.

Compartiendo lo descrito por el investigador **Tenorio Rivas, German** <sup>83</sup> “El método de la 1,5 – difenilcarbazida se basa en la reacción del cromo (VI) con difenilcarbazida en solución ácida, desarrollándose una coloración rojo violeta”.

Las soluciones de cromo (VI) se prepararon a partir de una sal de dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$  (MERCK), pesando 141.4 mg disuelto en 100 ml. de agua destilada (Solución stock cromo (VI) de 500 mg/L), para luego tomar una alícuota de 2 ml de la solución stock de cromo (VI) y obtener una solución estándar de cromo (VI) de 10 ppm, a partir del cual se tomaron las siguientes alícuotas (0.3,0.4,0.5,0.6,0.8,0.9 ml.) para llegar a concentraciones de 0.3 a 0.9 ppm de cromo (VI) en fioas de 10 ml., a cada una se les añadió 6 ml. de  $NaNO_3$  (0.1 M)

y 1.2 ml. de HCl (0.5N), luego 0.2 ml. de difenilcarbazona, y se dejó reposar por diez minutos para el desarrollo del color y así poder enzararla.



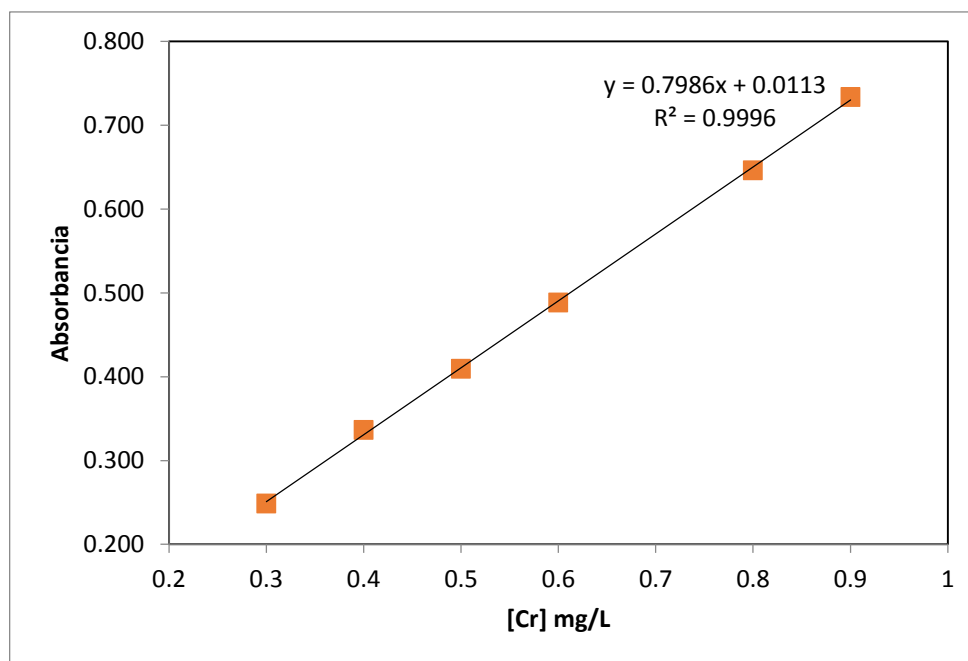
**FIGURA N° 28. Complejo de la difenilcarbazona con el cromo (III).**

Se ajustó el espectrofotómetro UV con el blanco de reactivo a cero de absorbancia, y se procedió a medir las absorbancias de cada solución en una celda de cuarzo de 1 cm y 540 nm.

Se realizó lecturas de absorbancias por triplicado, con el propósito de determinar las concentraciones de cromo (VI) para los experimentos de adsorción, los datos se detallan en la siguiente **Tabla N° 15**.

**TABLA N° 15. Datos para la cuantificación de Cromo (VI)**

STD	[Cr VI] ppm	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	Desviación Estándar
1	0.3	0.242	0.252	0.252	0.249	0.006
2	0.4	0.337	0.337	0.335	0.336	0.001
3	0.5	0.409	0.410	0.409	0.409	0.001
4	0.6	0.489	0.488	0.489	0.489	0.001
5	0.8	0.642	0.655	0.642	0.646	0.008
6	0.9	0.743	0.737	0.721	0.734	0.011



**FIGURA N° 29. Gráfico de curva de calibración de cromo (VI) por método espectrofotométrico.**

Estos datos al graficarlos, como se aprecia en la **Figura N° 29** y al ser procesados en la hoja de cálculo EXCEL se obtuvo la siguiente ecuación de la recta donde “a” es la ordenada en el origen, “b” es la pendiente de la recta (cuan inclinada esta nuestra recta), “y” es nuestra variable dependiente (absorbancia) y “x” es nuestra variable independiente (concentración), cuya ecuación nos ayudó a determinar las concentraciones de nuestras diferentes soluciones sustituyendo la absorbancia dada por el espectrofotómetro.

$$y = a + bx$$

$$a = 0.0113$$

$$b = 0.7986$$

$$R = 0.9996$$

El valor de  $R^2 = 0.9996$  el cual es nuestro coeficiente de determinación nos sugiere un buen ajuste de los datos de nuestra línea recta muy cercano a uno. Este valor de  $R^2$  obtenido se asemeja a lo sustentado por el investigador **Tenorio Rivas, German**<sup>83</sup> al obtener un coeficiente de determinación de 0.9998.

### 3.5. VALIDACIÓN DEL MÉTODO.

#### 3.5.1. Linealidad.

El test realizado de la pendiente o de linealidad se puede apreciar en la **Tabla N° 16**.

**TABLA N° 16. Datos de la pendiente o linealidad.**

b	0.7985
$S^2_{xy}$	0.0340
$S_b$	0.0245
$t_{exp}$	32.61
$t_{tablas}$	2.77

Los datos obtenidos cumplen con el Test Student de la pendiente ya que  $t_{exp} > t_{tablas}$

**Intervalos de confianza:**  $0.7985 \pm 0.0679$  (0.8665; 0.7306).

Los intervalos de confianza no incluyen al cero, comprobándose la existencia de una pendiente significativamente distinta a cero.

Y ya que  $t_{exp} > t_{tablas}$  concluimos que si existe una correlación lineal significativa, entonces la pendiente “b” es significativamente distinta a cero ( $b \neq 0$ ). Este resultado también se obtuvo en la investigación realizada por la investigadora **Benegas LL. Rosario**<sup>11</sup> obteniendo  $t_{exp} > t_{tablas}$  ( $68.05 > 2.77$ ).

El test realizado de la variable independiente o de proporcionalidad se puede apreciar en la **Tabla N° 17**.

**TABLA N° 17. Datos de la variable independiente o de proporcionalidad.**

a	-0.0125
$S^2_{xy}$	0.0340
$S_a$	0.0152
$t_{exp}$	-0.5111
$t_{tablas}$	2.77

Al analizar nuestros resultados llegamos a la conclusión que cumple con el test de Student de la variable independiente ya que  $t_{exp} < t_{tablas}$ .

**Intervalos de confianza:**  $-0.0125 \pm 0.0422$  (0.0296; -0.0547).

Los intervalos de confianza incluyen al cero con lo cual cumple el test de proporcionalidad ya que la ordenada en el origen es estadísticamente igual a cero para el grado de significancia escogido.

Y ya que  $t_{exp} < T_{tablas}$  concluimos que si existe una correlación lineal significativa, entonces el punto en la ordenada “a” es significativamente igual a cero ( $a=0$ ). Nuevamente este resultado comparte descrito en la investigación realizada por la investigadora **Benegas LL. Rosario**<sup>11</sup> obteniendo  $t_{exp} < t_{tablas}$  ( $0.169 > 2.77$ ).

### 3.5.2. Precisión.

La precisión fue verificada evaluándose las condiciones de repetibilidad del sistema, la cual fue expresada matemáticamente por el coeficiente de variación a una serie de medidas que se muestran en la **Tabla N° 18**.

**TABLA N° 18. Valores orientativos del coeficiente de variación para la repetitividad del método.**

Concentración de Cromo (VI)			
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
	10 ppm	25 ppm	40 ppm
	0.1695	0.4153	0.6554
	0.1653	0.4160	0.6470
	0.1671	0.4063	0.6563
	0.1676	0.4142	0.6562
	0.1599	0.4059	0.6560
	0.1656	0.4158	0.6563
<b>X</b>	0.1658	0.4123	0.6545
<b>S</b>	0.003	0.005	0.004
<b>CV (%)</b>	1.98	1.17	0.57

En el análisis realizado en el espectrofotómetro, se muestra las absorbancias obtenidas para cada concentración de cromo (VI) (10 ppm, 25 ppm y 40 ppm), es decir tres muestras y seis replicaciones, obteniendo así, el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación. Los valores de coeficiente de variación obtenidos como resultado **Tabla N° 18** no superan el 2 % del límite establecido, para metodologías analíticas, ya que un coeficiente superior al 5 % sería indicativo de una posible falta de precisión, siendo recomendable valores no superiores al 2 % para la metodología analítica.<sup>4</sup> Los resultados mostrados cumplen las especificaciones establecidas para que el método sea confiable en relación a la precisión.

La investigación realizada por la investigadora **Benegas LL. Rosario**<sup>11</sup> comparte el resultado de los valores de coeficiente de variación obtenidos en esta investigación, al no superar el 2% del límite establecido, esto evidencia que el trabajo realizado en esta investigación sigue una línea de adsorción de cromo (VI) cercana al tipo de adsorbente utilizado en la investigación comparada.

### **3.5.3. Determinación de los Límites de detección y cuantificación.**

Para determinar si la recta es o no representativa para los datos, se resuelve mediante el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), que toma valores entre 0 y 1, siendo 0.990 el mínimo aceptable y representa el porcentaje de variabilidad de la variable dependiente que es explicada por la regresión.

$$R^2 = 0.9996$$

Es decir, la variable X es capaz de explicar el 99.96% de la variación de Y. Para realizar la determinación de los Límites de detección y cuantificación se procedió de la siguiente manera:

#### **Ecuación obtenida de la Curva de Calibración.**

$$y = a + bx$$

$$y = 0.0113 + 0.7986x$$

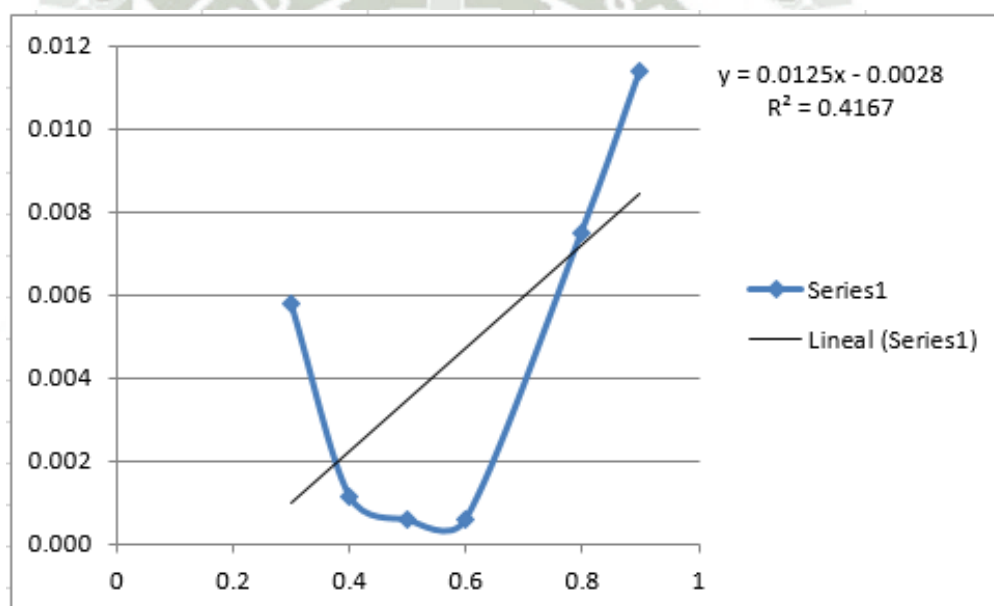
Extrapolando a concentración cero, la ecuación de la recta, se obtiene de esta forma.

**Calculando la respuesta de la recta de calibración a concentración 0:**

$$Y_{bl} = 0.0113 + 0.7986(0)$$

$$Y_{bl} = 0.0113$$

**Cálculo de la Desviación Estándar de la absorbancia a la concentración 0:** Para el cálculo de la desviación estándar, se debe construir la recta calculada tomando como eje de ordenadas la desviación estándar de las respuestas y como eje de abscisas las concentraciones estudiadas. Como se aprecia en la **Figura N° 30**. De esta forma se obtiene una recta de ecuación:



**FIGURA N° 30. Gráfico de calibración para la determinación de la desviación estándar de cromo (VI)**

**Ecuación obtenida de la Curva de la desviación estándar.**

$$y = a + bx$$

$$y = -0.0028 + 0.0125x$$

Calculando la desviación estándar de la respuesta en la curva de calibración obtenida a concentración 0:

$$S_{bl} = 0.0028 + 0.0125(0)$$

$$S_{bl} = -0.0028$$

Una vez calculado los valores, se puede calcular los límites teóricos de detección y cuantificación:

Calculando el Límite de detección y límites de cuantificación para el cromo (VI):

- **Límite de detección para el cromo (VI) (LOD):**

El límite de detección se obtuvo considerando 3 veces la desviación Estándar; se empleó la siguiente ecuación.

$$LOD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 25)

$$LOD = 0.0015 \text{ mg/L}$$

- **Límite de cuantificación para el cromo (VI) (LQD):**

El límite de cuantificación se obtuvo considerando 10 veces la desviación Estándar; se empleó la siguiente ecuación.

$$LQD = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(Ec. 26)

$$LQD = 0.0085 \text{ mg/L}$$

En los resultados de la gráfica de calibración obtenida para la cuantificación del cromo (VI) muestra un límite de detección de 0.0015 mg/L y un límite de

cuantificación de 0.0085 mg/L; lo que indica que valores por debajo de estas concentraciones no son detectables ni cuantificables con el método utilizado y el nivel de exactitud no sería aceptable.

### 3.6. PROCESO DE ADSORCIÓN DE CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO (*Olea europaea*).

Para evaluar el proceso de adsorción, mediante un sistema tipo Batch (Equipo de Jarras), se cumplieron una serie de parámetros mencionados en la **Tabla N° 19** y utilizando  $K_2Cr_2O_7$  (Merck) a partir de una solución Stock de cromo de 500 ppm se tomaron alícuotas de 2,3,4,5,6,7 y 8 ml, para llegar a concentraciones de 10,15,20,25,30,35 y 40 ppm, las lecturas fueron analizadas por triplicado para cada una de las concentraciones por el método espectrofotométrico, en determinados espacios de tiempo **Figura N° 31**.

Estas absorbancias obtenidas sirvieron para determinar la cantidad de cromo (VI) presente en las diferentes soluciones.



**FIGURA N° 31. Proceso de adsorción con el Jar Test.**

**TABLA N° 19. Parámetro establecido en el proceso de adsorción.**

Parámetros	UNIDAD
Concentración Cr (VI)	10 ppm
pH	2
Cantidad del adsorbente	1 g/L
Tamaño de partícula	250 $\mu\text{m}$
Volumen (V)	0.1 L

Las concentraciones obtenidas en los diferentes intervalos de tiempo fueron cuantificables y detectables en su totalidad por el método empleado, estas absorbancias registradas sirvieron para determinar la cantidad de cromo (VI) en las diferentes soluciones acuosas, así como se aprecia en las **Tablas N° 20 y 21**. Los demás resultados se aprecian en el **Anexo N°1**.

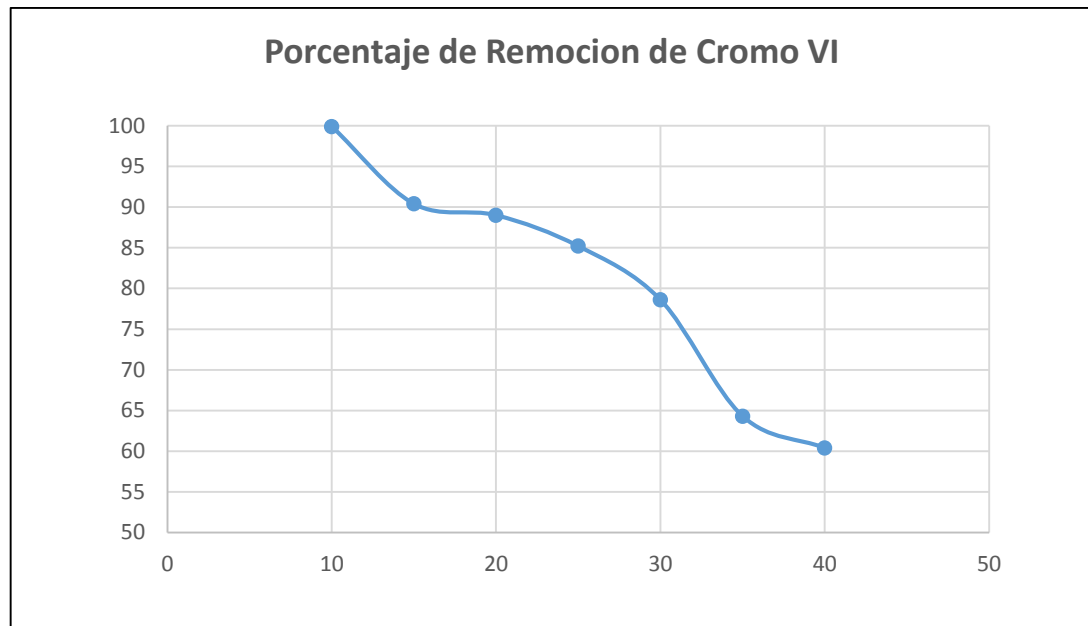
**TABLA N° 20. Concentraciones halladas en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 10 ppm de cromo (VI)**

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.1696	0.1695	0.1693	0.1695	9.9027
2	2	0.0913	0.0813	0.0814	0.0847	4.5935
3	5	0.0630	0.0630	0.0629	0.0630	3.2348
4	10	0.0434	0.0433	0.0433	0.0433	2.0056
5	30	0.0350	0.0350	0.0350	0.0350	1.4859
6	60	0.0216	0.0215	0.0215	0.0215	0.6407
7	120	0.0205	0.0202	0.0202	0.0203	0.5656
8	180	0.0151	0.0150	0.0150	0.0151	0.2358
9	240	0.0115	0.0113	0.0113	0.0114	0.0083

Los resultados obtenidos a partir de las tablas anteriores revelan la existencia de una tasa de adsorción que está íntimamente relacionada con el tiempo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, además se aprecia una relación entre las concentraciones iniciales y el porcentaje de remoción ya que se ve afectado cuando la concentración del metal aumenta, pues se alcanza un a una concentración de 10 ppm un porcentaje de adsorción del 99.9% y a 40 ppm un porcentaje de adsorción de 60.4% como se muestra en la **Figura N° 32.**, lo que indicaría una posible saturación del adsorbente a altas concentraciones, además el tiempo que se necesita para cubrir la interacción entre el adsorbente y el adsorbato fue de 240 min.

**TABLA N° 21. Concentraciones halladas en intervalos de tiempo a partir de una concentración inicial de 40 ppm de cromo (VI).**

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.6564	0.6412	0.6563	0.65130	40.070
2	2	0.4182	0.4182	0.4181	0.41817	25.474
3	5	0.3726	0.3725	0.3725	0.37253	22.617
4	10	0.3374	0.3475	0.3374	0.34077	20.628
5	30	0.3331	0.3330	0.3331	0.33307	20.146
6	60	0.3244	0.3244	0.3244	0.32440	19.603
7	120	0.2856	0.2855	0.2856	0.28557	17.172
8	180	0.2762	0.2761	0.2761	0.27613	16.581
9	240	0.2645	0.2646	0.2648	0.26463	15.861



**FIGURA N° 32. Remoción porcentual de cromo VI (ppm) con el endocarpio del fruto del olivo (*Olea europaea*)**

### 3.7. DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE ADSORCIÓN.

Se llevó a cabo con un sistema de agitación constante, que permitió el contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

El mecanismo utilizado debe tener una buena agitación sobre todo en los primeros minutos que es el tiempo adecuado para obtener mayor adsorción ya que en ese lapso de tiempo se produce la mayor difusión en la superficie para formar una mono capa.

Realizados los ensayo con las concentraciones de cromo (VI) (10, 15, 20, 25, 30,35 y 40 ppm), intervalos de tiempo, controlando los parámetros establecidos en la **Tabla N° 19**.

Se examinaron dos modelos matemáticos de primer y segundo orden hasta poder encontrar el modelo más idóneo y que ajuste mejor los datos experimentales.

#### 3.7.1. Modelo matemático de primer orden.

De acuerdo a este modelo, se pudo calcular “ $q_1$ ” y “ $K_1$ ”, siendo estas la cantidad de sustancia adsorbida y la constante de adsorción (velocidad de adsorción) respectivamente para cada concentración de cromo (VI). La agitación permitió la

difusión del anión cromo hacia la superficie del adsorbente, favoreciendo de esta manera a la adsorción, que se controló tomando alícuotas a diferentes tiempos (minutos) para conocer la eficiencia del adsorbente, estas se analizaron en el espectrofotómetro y se hallaron las concentraciones de cromo (VI).

Los resultados experimentales y teóricos (Ct/Co) se obtuvieron gracias al modelamiento matemático de primer orden se aprecian en la **Tabla N° 22.**, que corresponde a una concentración de cromo (VI) de 10 ppm y en la **Tabla N° 23.**, que corresponde a la mayor concentración 40 ppm. Los demás resultados se muestran en el **Anexo N°2.** Con los datos obtenidos se alcanzó el tiempo de equilibrio a los 240 minutos de contacto con el adsorbente.

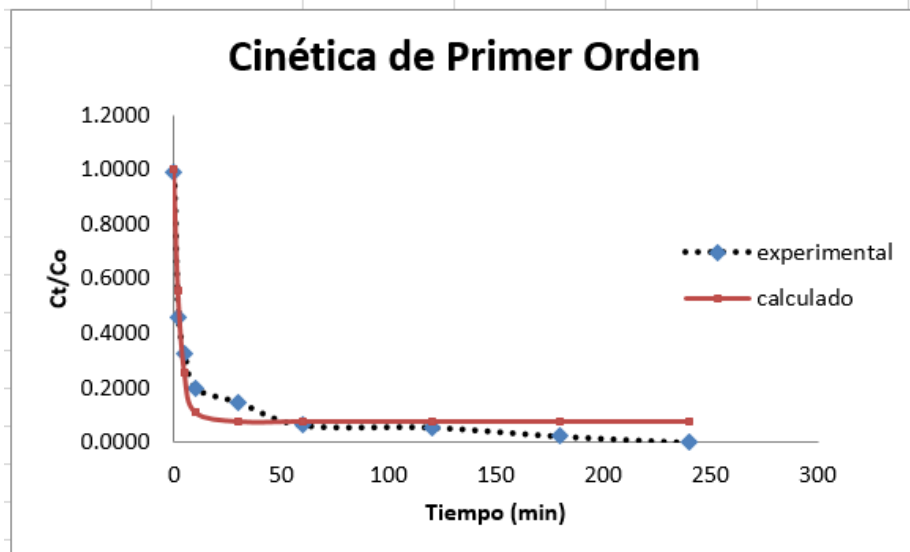
**TABLA N° 22. Resultados experimentales y teóricos del proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo de primer orden a una concentración de 10 ppm.**

N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	Ct/Co	Modelo 1
1	0	9.9027	0.9903	1.0000
2	2	4.5935	0.4593	0.5548
3	5	3.2348	0.3235	0.2552
4	10	2.0056	0.2006	0.1118
5	30	1.4859	0.1486	0.0777
6	60	0.6407	0.0641	0.0776
7	120	0.5656	0.0566	0.0776
8	180	0.2358	0.0236	0.0776
9	240	0.0083	0.0008	0.0776

**TABLA N° 23. Resultados experimentales y teóricos del proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo de primer orden a una concentración de 40 ppm.**

N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	Ct/Co	Modelo 1
1	0	40.0701	1.0018	1.0000
2	2	25.4737	0.6368	0.6747
3	5	22.6167	0.5654	0.5144
4	10	20.6278	0.5157	0.4664
5	30	20.1457	0.5036	0.4612
6	60	19.6031	0.4901	0.4612
7	120	17.1717	0.4293	0.4612
8	180	16.5811	0.4145	0.4612
9	240	15.8611	0.3965	0.4612

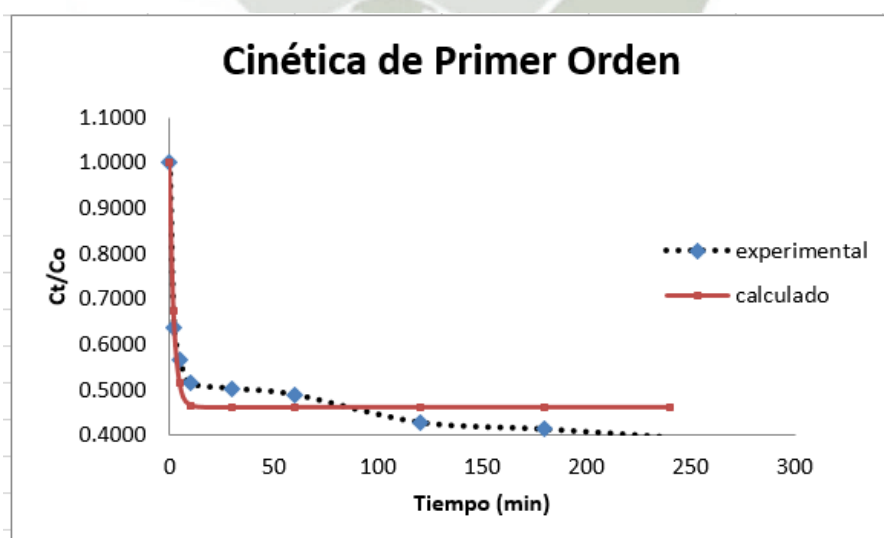
De acuerdo con los resultados obtenidos en la **Tablas N° 22. y 23.** la cinética de adsorción de cromo (VI) muestra una dependencia a la interacción que existe entre el adsorbato-adsorbente. En ésta interacción los elementos vitales para la evaluación del proceso son: los mecanismos de adsorción y la velocidad de reacción. Además la tasa de adsorción se determinó por el tiempo de contacto requerido, para poder completar la reacción el cual fue de 240 minutos, como se muestra en las **Figuras N° 33 y 34.** Los demás resultados se muestran en el **Anexo N°2.**



**FIGURA N° 33. Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 10 ppm.**

Según los experimentos desarrollados a lo largo de este trabajo de investigación, se pudo deducir que conforme avanza el tiempo de contacto entre el adsorbato–adsorbente las concentraciones de cromo (VI) disminuyen.

La cantidad de sustancia adsorbida “ $q_t$ ” (mg/g) o también conocida como la capacidad de adsorción por el endocarpio del fruto del olivo, aumento al incrementar la concentración inicial del metal, debido al aumento del gradiente de concentración.



**FIGURA N° 34. Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 40 ppm.**

Los parámetros hallados en el modelo matemático de primer orden “ $q_1$ ”, “ $K_1$ ” y el coeficiente de determinación “ $R^2$ ” de acuerdo con la experimentación desarrollada trabajando con todas las concentraciones de cromo (VI) se muestran en la **Tabla N° 24**.

Los coeficientes de determinación “ $R^2$ ” calculados en el modelo matemático de primer orden, trabajando con todas las concentraciones de cromo (VI) muestran que los datos experimentales tienen un valor cercano a “+1”; lo que indica que los datos “ $C_t/C_0$ ” se ajustan a los datos hallados en el modelo.

La constante de adsorción de primer orden “ $K_1$ ” muestra que la velocidad de adsorción es igual a  $0.298 \text{ min}^{-1}$ , se pudo comprobar que a una concentración mayor de cromo (VI) la velocidad de adsorción es más rápida. y en cuanto a la capacidad de adsorción “ $q_1$ ” se obtuvo  $5.388 \text{ mg cromo (VI)/g}$  de adsorbente, para un periodo de adsorción de 240 minutos, el porcentaje de metal adsorbido fue en un rango de 60.4 - 99.9% para todas las concentraciones iniciales.

**TABLA N° 24. Parámetros calculados en el modelo matemático de primer orden con todas las concentraciones de cromo (VI).**

Cr VI (mg/L)	Parámetros			
	$q_1$ (mg Cr/g)	DS	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
10	2.306	0.076	0.329	0.958
15	3.286	0.152	0.148	0.941
20	4.267	0.196	0.160	0.940
25	4.875	0.223	0.225	0.932
30	5.077	0.247	0.362	0.910
35	5.049	0.194	0.401	0.940
40	5.388	0.198	0.462	0.942
<b>PROMEDIO</b>			<b>0.298</b>	<b>0.938</b>

El aumento en la concentración inicial de cromo (VI) conduce a un aumento de la capacidad de adsorción o cantidad de sustancia adsorbida “ $q_1$ ” (mg/g), utilizando endocarpio del fruto del olivo. Esto se debe al aumento del gradiente de concentración y la superficie del endocarpio del fruto del olivo con el aumento de la concentración inicial de cromo (VI).

### 3.7.2. Modelo matemático de segundo orden.

De acuerdo al modelo de segundo orden, se pudo calcular “ $q_2$ ,  $K_2$  y  $\beta_2$ ”, siendo estas la cantidad de sustancia adsorbida (ppm) y las constantes de adsorción respectivamente para cada concentración de cromo (VI).

Después de analizar las absorbancias en el espectrofotómetro, se hicieron los cálculos correspondientes para hallar las concentraciones de cromo (VI) en intervalos de tiempo, mostrando solo el promedio de estas.

Los resultados experimentales y teóricos obtenidos gracias al modelamiento matemático de segundo orden se aprecian en la **Tabla N° 25**. Que corresponde a una concentración de cromo (VI) de 10 ppm y en la **Tabla N° 24**. Que corresponde a la mayor concentración 40 mg/L. Los demás resultados obtenidos se muestran en el **Anexo N°3**.

Conforme a los resultados obtenidos en el modelamiento de segundo orden la eficiencia de adsorción aumenta cuando la concentración inicial del metal aumenta y de acuerdo al tiempo de contacto, este equilibrio se halló a los 240 minutos, como se muestra en las **Figuras N° 35 y 36**.

Donde el máximo  $C/C_0$  que es la concentración total que queda de cromo (VI) en la solución líquida, empieza con 1 pues al comienzo no hay adsorción y es el máximo de cromo (VI) en solución y va disminuyendo la cantidad de cromo (VI) hasta el equilibrio. Las restantes Figuras se encuentran en el **Anexo N°3**.

**TABLA N° 25. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo matemático de segundo orden a una concentración de 10 ppm.**

N°	Tiempo (min)	[Cr]ppm	Ct/Co	Modelo 2
1	0	9.9027	0.990	0.984
2	2	4.5935	0.459	0.498
3	5	3.2348	0.323	0.297
4	10	2.0056	0.201	0.188
5	30	1.4859	0.149	0.093
6	60	0.6407	0.064	0.066
7	120	0.5656	0.057	0.052
8	180	0.2358	0.024	0.047
9	240	0.0083	0.001	0.044

**TABLA N° 26. Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelo matemático de segundo orden a una concentración de 40 ppm.**

N°	Tiempo (min)	[Cr]ppm	Ct/Co	Modelo 2
1	0	40.0701	1.002	0.999
2	2	25.4737	0.637	0.658
3	5	22.6167	0.565	0.554
4	10	20.6278	0.516	0.503
5	30	20.1457	0.504	0.462
6	60	19.6031	0.490	0.450
7	120	17.1717	0.429	0.444
8	180	16.5811	0.415	0.442
9	240	15.8611	0.397	0.441

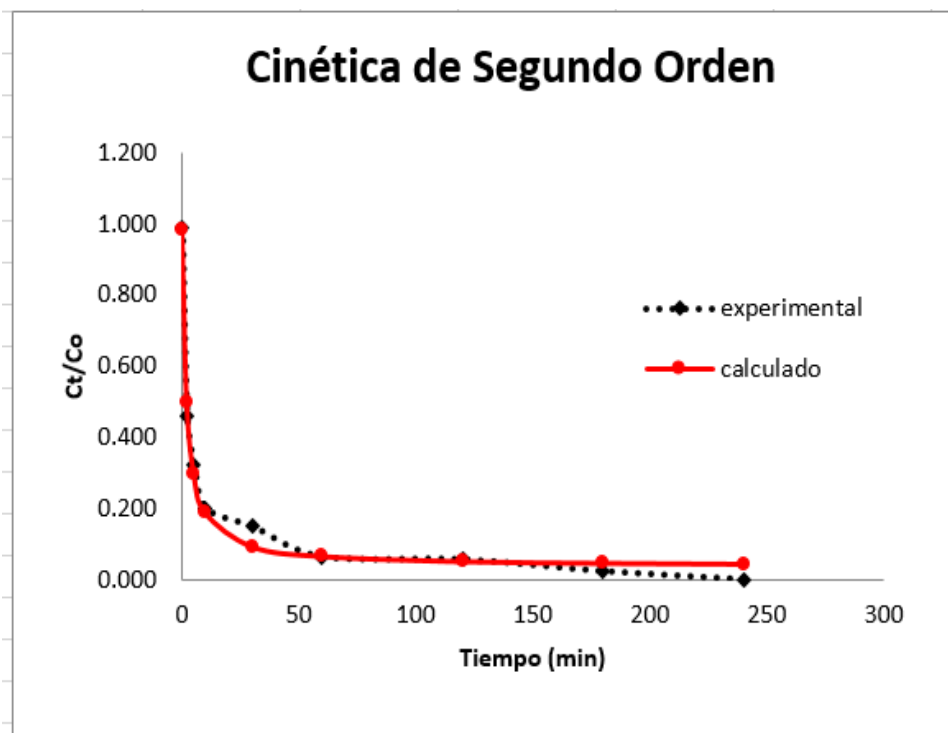


FIGURA N° 35. Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 10 ppm.

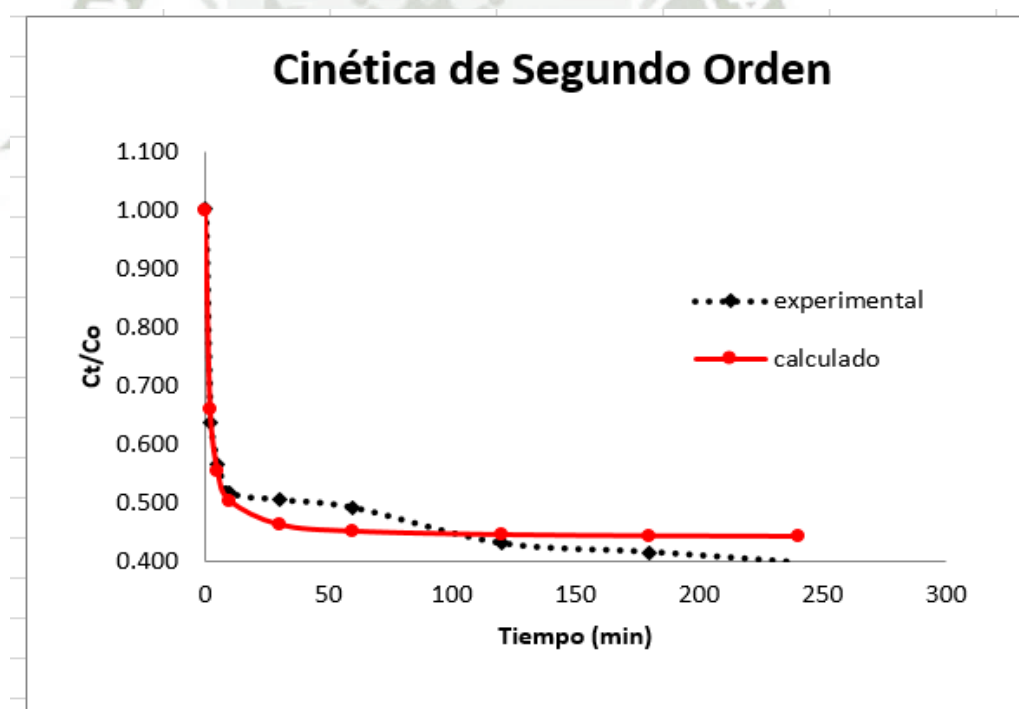


FIGURA N° 36. Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 40 ppm.

Se puede deducir que conforme avanza el tiempo de contacto entre el adsorbato-adsorbente las concentraciones de cromo (VI) disminuyen.

Los parámetros calculados en el modelo matemático de segundo orden “ $q_2$ ”, “ $K_2$ ”, “ $\beta_2$ ” y el coeficiente de determinación “ $R^2$ ” de acuerdo con la experimentación desarrollada con todas las concentraciones de cromo (VI) se muestran en la **Tabla N° 27**.

Los coeficientes de determinación “ $R^2$ ” calculados en el modelamiento de segundo orden, muestra un valor más cercano a “+1” lo que nos indicaría que los datos experimentales obtenidos “ $C_t/C_0$ ” se ajustan mejor a los datos calculados en el modelo, se obtuvo ( $R^2=0.973$ ). Así mismo las concentraciones iniciales aumentan originando el aumento de la capacidad de adsorción de 2.048 – 5.616 (mg Cr/g) debido al aumento de la gradiente.

**TABLA N° 27. Parámetros calculados en el modelo matemático de segundo orden con todas las concentraciones de cromo (VI).**

Cr VI (mg/L)	PARAMETROS			
	$q_2$ (mg Cr/g)	DS	$K_2$ (min-1)	$R^2$
10	2.048	0.044	0.537	0.990
15	2.324	0.085	0.212	0.973
20	4.571	0.160	0.209	0.975
25	5.124	0.154	0.346	0.977
30	5.312	0.229	0.581	0.946
35	5.276	0.143	0.653	0.978
40	5.616	0.162	0.775	0.974
<b>PROMEDIO</b>			<b>0.473</b>	<b>0.973</b>

En la **Tabla N° 28**, obtenemos los resultados de los parámetros cinéticos de ambos modelos encontrando un buen ajuste de los datos experimentales, el cual se ve reflejado en los coeficientes de determinación, sin embargo los datos obtenidos en el modelo de segundo orden se ajustan mucho mejor al modelo, obteniéndose “ $R^2$ ”

0.973 frente al coeficiente de determinación “ $R^2$ ” del modelo de primer modelo 0.938, es decir que el modelo de segundo orden describe mejor al proceso de adsorción de cromo (VI) y en cuanto a la capacidad de adsorción máxima obtenemos un “ $q_1$ ” de 5.388 mg/g y “ $q_2$ ” 5.616 mg/g, comprobando que el modelo de segundo orden se ajusta mucho mejor, como se ve en la **Figura N° 37**, también podemos determinar que la velocidad de adsorción en caso del modelo de primer orden fue de  $0.289 \text{ min}^{-1}$  y el modelo de segundo orden fue de  $0.473 \text{ min}^{-1}$ , reafirmando que el modelo de segundo orden se ajusta mucho mejor al tener valores más altos.

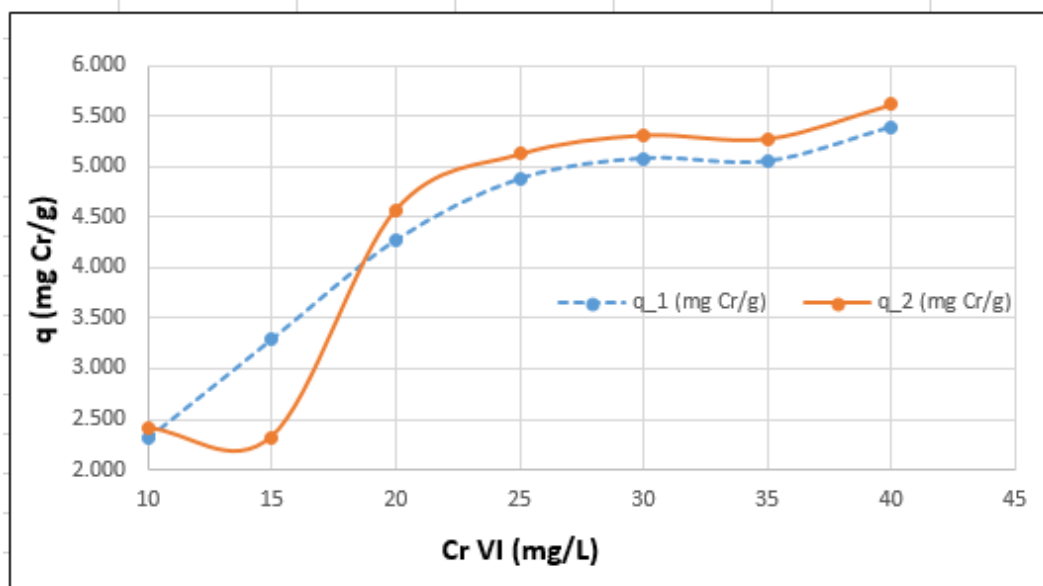
Estos resultados son similares a los obtenidos por los investigadores **Benegas LL. Rosario**<sup>11</sup> “al no seguir un modelo matemático de Primer Orden indica que la adsorción no está desarrollando exclusivamente un Ion por sitio sino que responde al modelo de Segundo Orden que corresponde a una adsorción tipo química o también a través de un intercambio de electrones entre las partes implicadas” y **Tenorio Rivas, German**<sup>83</sup> “Se observa, tal y como se ha venido comprobando en el estudio del pH, que la capacidad de eliminación de cromo que tiene el hueso de aceituna es considerablemente inferior a pH 3, mientras que a los pHs 4 y 5 los valores obtenidos son muy similares .

A continuación, se ha ajustado los resultados experimentales a los dos modelos cinéticos considerados: pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Se observa como el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales con un valor de  $R^2 = 0.99$  en todos los casos”.

Las ecuaciones teóricas obtenidas se utilizan para correlacionar los datos experimentales de la cinética de adsorción entre el adsorbente y el adsorbato. Las predicciones de la teoría obtenidas con el segundo modelo matemático están en excelente acuerdo con los datos experimentales, ya que su coeficiente de correlación fue más alto que el del primer modelo.

**TABLA N° 28. Resultados del proceso de adsorción encontrados en los modelos matemáticos de primer y segundo orden.**

Cr VI (mg/L)	MODELO PRIMER ORDEN			MODELO SEGUNDO ORDEN		
	q <sub>1</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
	(mg Cr/g)	(min <sup>-1</sup> )		(mg Cr/g)	(min <sup>-1</sup> )	
10	2.306	0.239	0.958	2.048	0.537	0.990
15	3.286	0.148	0.941	2.324	0.212	0.973
20	4.267	0.160	0.940	4.571	0.209	0.975
25	4.875	0.225	0.932	5.124	0.346	0.977
30	5.077	0.362	0.910	5.312	0.581	0.946
35	5.049	0.401	0.940	5.276	0.653	0.978
40	5.388	0.462	0.941	5.616	0.775	0.974
<b>PROMEDIO</b>		<b>0.298</b>	<b>0.938</b>		<b>0.473</b>	<b>0.973</b>



**FIGURA N°37. Influencia de las concentraciones de cromo (VI) en la capacidad de adsorción “q<sub>1</sub>” y q<sub>2</sub>” (mg Cr/g endocarpio del fruto del olivo)**

### 3.8. DETERMINACIÓN DE LA ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL CROMO (VI) CON ENDOCARPIO DEL FRUTO DEL OLIVO.

Para entender las características de la superficie del endocarpio del fruto del olivo y la capacidad de adsorción, dos modelos de isotermas fueron desarrolladas teniendo en cuenta los parámetros establecidos en la **Tabla N° 29**, cuyos resultados fueron evaluados en las Isotermas de Freundlich y Langmuir que son los más utilizados en el proceso de adsorción. Para poder evaluar estos resultados en los modelos de isotermas se tuvo que hallar “ $q_t$ ” la cantidad de sustancia adsorbida para cada tiempo de estudio y “ $C_t$ ” concentración de cromo (VI) para cada tiempo de estudio (10, 15, 20, 25,30, 35 y 40 ppm).

Al trabajar con todas las concentraciones en conjunto se logró establecer un tiempo de 240 minutos en cual se alcanzó el equilibrio, es decir hasta que en el proceso de adsorción se establezca un equilibrio entre el adsorbato disuelto y el adsorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final o residual en la fase líquida.

Los datos en equilibrio están convenientemente representados por las isotermas de adsorción, que corresponden a “ $C_e$ ” que es la concentración de cromo (VI) en equilibrio [cromo mg/L]<sub>equilibrio</sub> y “ $q_e$ ” que es la cantidad de cromo (VI) por unidad de masa de endocarpio del fruto del olivo en equilibrio [mg cromo VI/g endocarpio del fruto del olivo]<sub>equilibrio</sub>, el cual equivale a los datos experimentales; se ajustaron tanto a Freundlich como a la isoterma de Langmuir.

Como muestran en la **Tabla N° 29**, y que van en un rango “ $C_e$ ” de 0.0083 - 15.8611 [cromo VI mg/L]<sub>equilibrio</sub> y “ $q_e$ ” de 0.989 – 2.421 [mg cromo VI/g de endocarpio del fruto del olivo]<sub>equilibrio</sub>.

**TABLA N° 29. Resultado de las cantidades de sustancias adsorbidas por cada tiempo en estudio “qt” obtenidas a partir de cromo (VI).**

Tiempo (min)	Concentraciones de Cr (VI)													
	10 ppm		15 ppm		20 ppm		25 ppm		30 ppm		35 ppm		40 ppm	
	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)	Cr (mg/L)	qt (mg/g)
0	9.9027	0.0	14.9658	0.00	19.9119	0.000	24.9082	0.000	29.9399	0.000	34.9758	0.000	40.0701	0.000
2	4.5935	0.531	8.9886	0.598	12.9393	0.697	14.4795	1.043	17.3157	1.262	21.9217	1.305	25.4737	1.460
5	3.2348	0.667	8.0766	0.689	11.2196	0.869	12.5929	1.232	14.9908	1.495	19.4790	1.550	22.6167	1.745
10	2.0056	0.790	6.5051	0.846	7.0937	1.282	10.5121	1.440	12.2235	1.772	17.4326	1.754	20.6278	1.944
30	1.4859	0.842	2.8112	1.215	5.7016	1.421	7.1751	1.773	11.2760	1.866	16.1908	1.879	20.1457	1.992
60	0.6407	0.926	2.1204	1.285	4.1802	1.573	5.5702	1.934	10.9984	1.894	15.6107	1.937	19.6031	2.047
120	0.5656	0.934	1.9826	1.298	2.1246	1.779	4.7750	2.013	10.7521	1.919	13.6802	2.130	17.1717	2.290
180	0.2358	0.967	1.4985	1.347	1.3691	1.854	4.3994	2.051	6.5782	2.336	13.1668	2.181	16.5811	2.349
240	0.0083	0.989	0.4445	1.452	1.1875	1.872	3.6940	2.121	6.3966	2.354	12.4948	2.248	15.8611	2.421
	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe	Ce	qe

### 3.8.1. Modelo de isoterma de Freundlich.

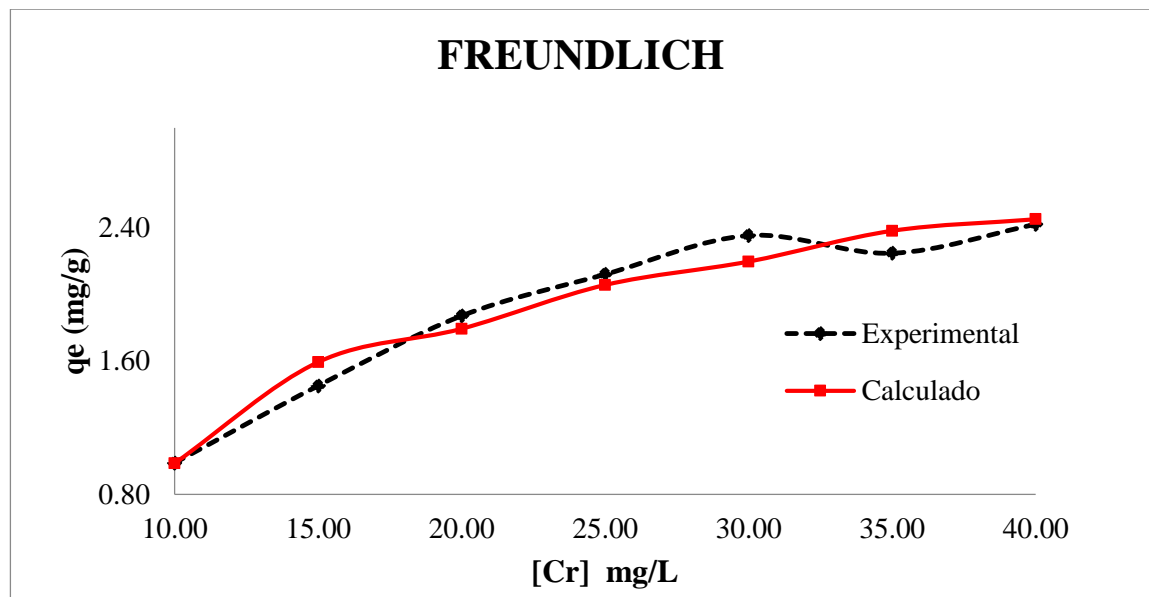
Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto.<sup>7, 33</sup> Es un modelo que se ha aplicado mucho en la adsorción de metales en soluciones y para adsorbentes con superficies heterogénea.<sup>13, 23</sup>

La isoterma de Freundlich permitió hallar el coeficiente de determinación “R<sup>2</sup>” que fue 0.9556 además la energía de unión “K<sub>f</sub>” y la intensidad de adsorción “n”, los cuales confirman la factibilidad de la adsorción de cromo (VI) en la superficie del adsorbente, fueron 1.757 y 8.305 respectivamente, lo que indica que el proceso de adsorción es favorable pues este valor de “n” debe encontrarse entre 2 y 10, teniendo “K<sub>f</sub>” un valor mayor a 1, lo que significa que la adsorción de cromo (VI) es buena.<sup>23, 9</sup>. Véase la **Figura N°38** representa los datos en equilibrio versus los datos ajustados por la isoterma de Freundlich.

En la **Tabla N° 30** encontramos los datos experimentales y calculados siendo qt y Modelo F (Freundlich) respectivamente.

**TABLA N° 30. Resultados obtenidos en la isoterma de Freundlich a diferentes concentraciones de cromo (VI) (10, 15,20, 25, 30, 35 y 40 ppm).**

[Cr VI] ppm	Ce [Cr VI] ppm	qt (mg/g) (experimental)	Modelo F (calculado)
10	0.0083	0.989	0.987
15	0.4445	1.452	1.594
20	1.1875	1.872	1.794
25	3.6940	2.121	2.057
30	6.3966	2.354	2.197
35	12.4948	2.248	2.382
40	15.8611	2.421	2.451



**FIGURA N° 38. Modelo de Freundlich para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente el endocarpio del fruto del olivo.**

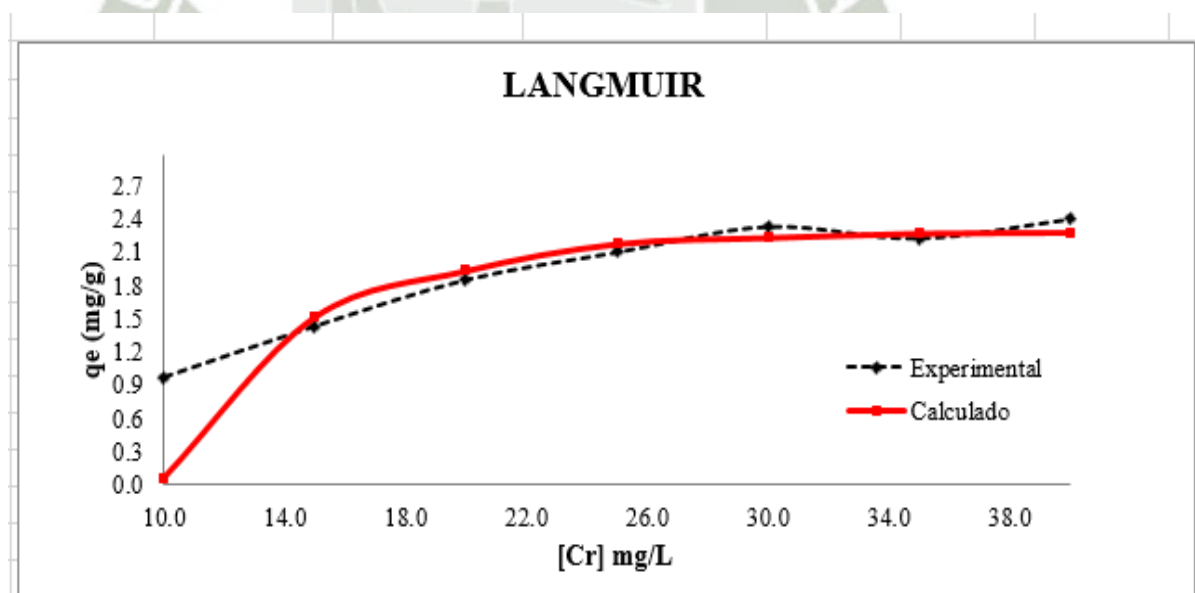
### 3.8.2. Modelo de isoterma de Langmuir.

El modelo de Langmuir asume un número infinito de sitios activos a los cuales se unirá el cromo (VI), estos sitios están distribuidos homogéneamente sobre la superficie del adsorbente.

En la **Tabla N° 31**, obtenemos los datos experimentales “ $q_t$ ” (cantidad de sustancia adsorbida en equilibrio) y los calculados por el Modelo Langmuir (L) la cual ajusta sus valores a partir de los datos experimentales, asumiendo la formación de una monocapa homogénea sobre la superficie del adsorbente. Y a través de Langmuir se pudo hallar la capacidad de adsorción máxima  $q_{max}$  (mg Cromo/g) y la energía de adsorción  $K_L$  (L/mg) y de acuerdo al valor  $R^2$  la isoterma de Langmuir ajusta los valores experimentales. La **Figura N° 39**, representa los datos en equilibrio versus los datos ajustados por la isoterma de Langmuir.

**TABLA N° 31. Resultados obtenidos en la isoterma de Langmuir a diferentes concentraciones de cromo (VI) (10, 15,20, 25, 30, 35 y 40 ppm).**

[Cr] mg/L	Ce [Cr VI]mg/L	qt (mg/g) (experimental)	Modelo L (calculado)
10	0.0083	0.989	0.081
15	0.4442	1.452	1.536
20	1.1872	1.872	1.955
25	3.6940	2.121	2.199
30	6.3966	2.354	2.255
35	12.4948	2.248	2.294
40	15.8611	2.421	2.303



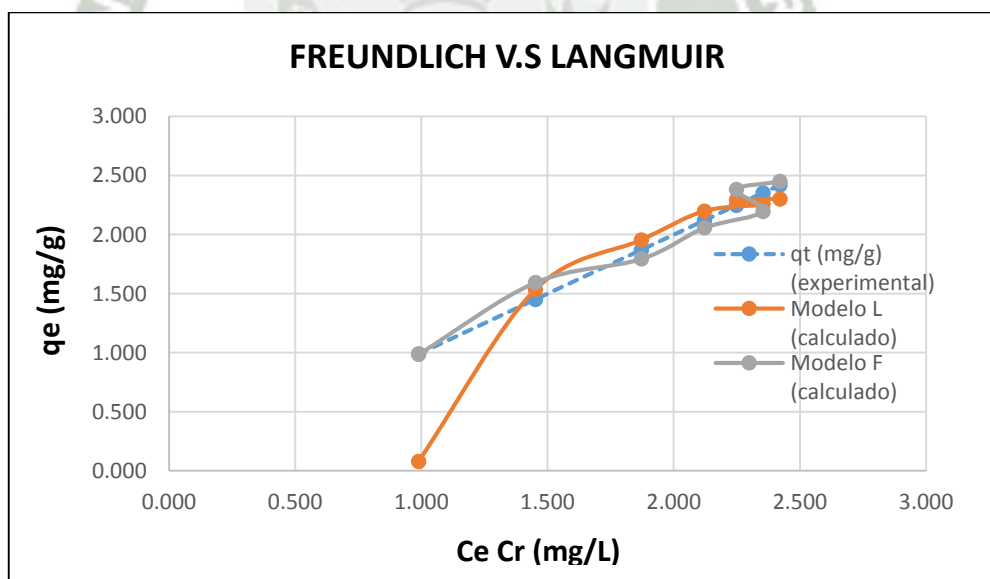
**FIGURA N° 39. Modelo de Langmuir para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente el endocarpio del fruto del olivo.**

**TABLA N° 32. Parámetros calculados en la isoterma de Langmuir y Freundlich**

Modelos de Isotermas					
Langmuir			Freundlich		
$q_{max} \pm DS$	$K_L \pm DS$	$R^2$	$K_f \pm DS$	$n \pm DS$	$R^2$
2.34 $\pm$ 0.242	4.310 $\pm$ 3.598	0.822	1.757 $\pm$ 0.054	8.305 $\pm$ 0.973	0.956

Para determinar la viabilidad de la isoterma se evaluaron los resultados obtenidos de acuerdo a la **Tabla N° 32**.

Véase la **Figura N° 40** se aprecia la adsorción de las isotermas de Freundlich y la Langmuir vs. la cantidad de sustancia adsorbida en equilibrio determinándose que la isoterma de Freundlich se ajusta a los valores experimentales.



**FIGURA N° 40. Comparación del modelo de Freundlich y Langmuir para la adsorción de cromo (VI) utilizando como adsorbente endocarpio del fruto del Olivo.**

**TABLA N° 33. Parámetros calculados en la isoterma de Langmuir y Freundlich.**

MODELO DE ISOTERMA					
LANGMUIR			FREUNDLICH		
$K_L$	$q_{max}$	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
4.310	2.340	0.821	1.757	0.120	0.956

Al evaluar ambas isotermas, pudimos concluir que la isoterma de Freundlich se ajusta mucho mejor a los datos experimentales y describe mejor el proceso, ya que su coeficiente de determinación “ $R^2$ ” fue 0.956 frente al coeficiente de determinación “ $R^2$ ” obtenido por la isoterma de Langmuir de 0.822, como se aprecia en la **Tabla N° 33**. la energía de unión expresada por “ $K_F$ ” tuvo un valor de 1.757 g/L y la intensidad de adsorción “ $n$ ” fue 8.305 mg/g este parámetro fue expresado como, “ $1/n$ ”, está relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la distribución de los enlaces, los cuales confirman la factibilidad de la adsorción de cromo (VI) en la superficie del adsorbente, ya que obtenemos “ $1/n$ ” igual a 0.120 lo que indica que el proceso de adsorción es favorable ya que el rango esta entre  $0.1 < 1/n < 1.0$ <sup>46</sup> y; con lo que se concluye que la adsorción de cromo (VI) es buena.

Para el caso de Langmuir la cantidad máxima de sustancia adsorbida por endocarpio del fruto del olivo expresado por “ $q_{max}$ ” fue 2.340 mg cromo/mg, la constante de afinidad “ $K_L$ ” fue 4.314 L/mg, estos valores señalan la posible aplicabilidad y viabilidad del endocarpio del fruto del olivo para la remoción de cromo (VI).

Los resultados de la isoterma de Freundlich indicó que el proceso de adsorción se realiza en una superficie energicamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características y que las posiciones de adsorción tienen distintas afinidades (sitios activos en la superficie son muy diversos), en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de

tipo físico.<sup>96</sup> También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas y que solo se adsorbe una monocapa. Además el modelo demuestra que hay una distribución exponencial de la energía de interacción soluto-adsorbente.<sup>96</sup>

### 3.9. ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL.

#### 3.9.1. Adsorción tipo Batch.

A partir de  $K_2Cr_2O_7$  se preparó una solución Stock de 500 mg/L, para luego tomar alícuotas y así obtener concentraciones iniciales de 10 y 40 mg/L en vasos de 100 ml. La solución de cromo (VI) fue agitada continuamente por 240 minutos (tiempo de contacto) tomándose muestra al inicio y al final del proceso. Dieciséis experimentos con todas las combinaciones posibles de las variables, se realizaron por duplicado, y una matriz se estableció de acuerdo a sus niveles altos y bajos.

Para la evaluación de la adsorción de cromo (VI) sobre el endocarpio del fruto del olivo se desarrolló un diseño factorial  $2^4$ , evaluando de cuatro factores de interés: concentración, tamaño de partícula, dosis y pH, trabajando con tres factores cuantitativos (A: Concentración, C: Cantidad del adsorbente, D: pH) y un factor cualitativo (B: Tamaño de partícula). Como se muestra en las **Tablas N° 34 y 35**.

**TABLA N° 34. Factores Altos y Bajos.**

Factor	Bajo (-1)	Alto (+1)
Concentración Inicial (mg/L)	10	40
Tamaño de Partícula ( $\mu\text{m}$ )	250	1000
Cantidad del adsorbente (g/L)	1	3
pH	2	6

**TABLA N° 35. Principales efectos para el análisis del diseño factorial.**

Ensayo	Cr (ppm)	Tamaño (µm)	Cantidad (g/L)	pH
1	10	250	1	2
2	40	250	1	2
3	10	1000	1	2
4	40	1000	1	2
5	10	250	3	2
6	40	250	3	2
7	10	1000	3	2
8	40	1000	3	2
9	10	250	1	6
10	40	250	1	6
11	10	1000	1	6
12	40	1000	1	6
13	10	250	3	6
14	40	250	3	6
15	10	1000	3	6
16	40	1000	3	6

**A:** Concentración de Metal, **B:** Tamaño de partícula, **C:** Cantidad del adsorbente, **D:** pH.

### 3.9.2. Resultados de la eficiencia del proceso de remoción (%).

La importancia relativa de todos los factores se puede evaluar simultáneamente con menor número de experimentos. La concentración del metal, el tamaño de partícula, la cantidad del adsorbente y el pH, que son factores importantes para la optimización de la adsorción, esta interacción entre factores será analizado en dos niveles.

Luego de aplicar la **Ecuación N° 24** para determinar el porcentaje de remoción como se aprecia en la **Tabla N° 36**.

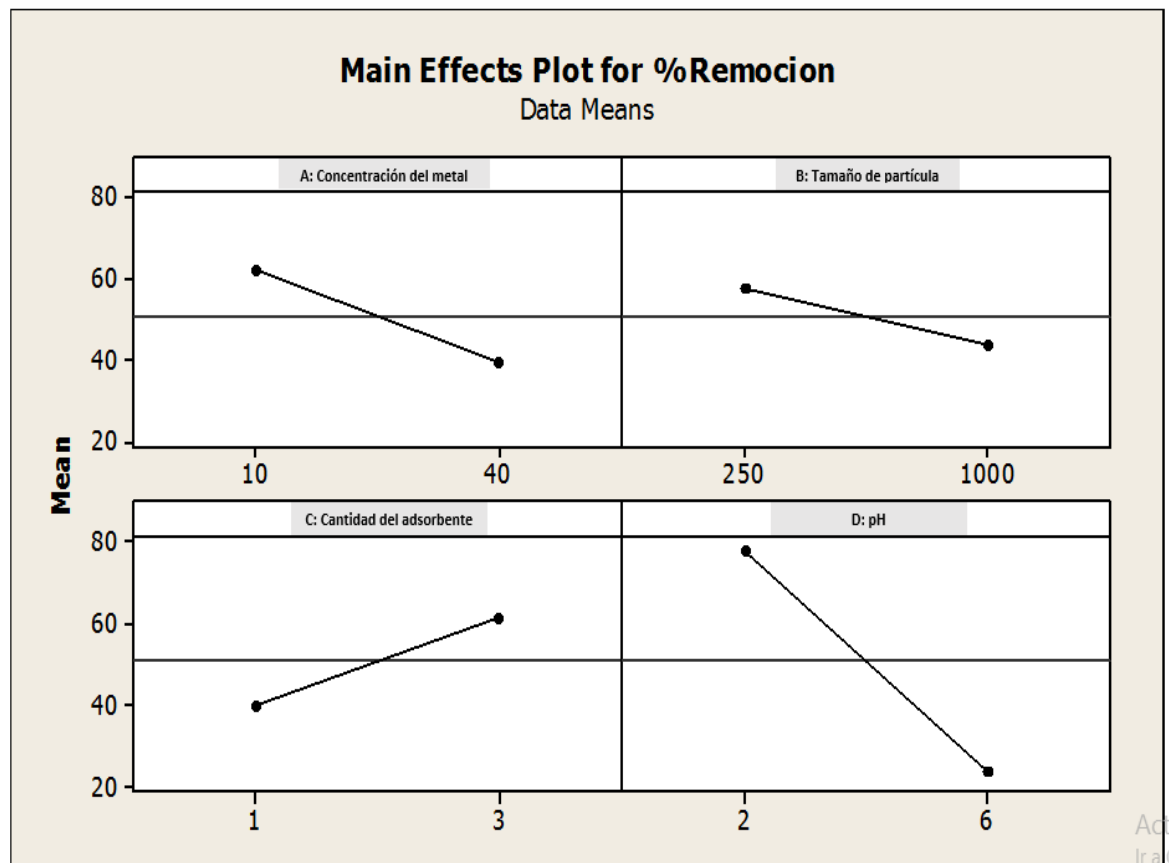
Los resultados fueron analizados utilizando el programa **MINITAB 16.0** para Windows y los principales efectos e interacciones entre los factores fueron

determinados sobre los cuatro factores en el porcentaje de remoción se aprecian en la **Figura N° 41**.

**TABLA N° 36. Porcentajes de remoción obtenidos con los cuatro factores combinados.**

Tratamiento	FACTORES				RESPUESTA
	Concent.	Tamaño	Cantidad	pH	% de remoción Cr (VI)
1	10	250	1	2	95.3
2	40	250	1	2	51.4
3	10	1000	1	2	73.2
4	40	1000	1	2	32.5
5	10	250	3	2	100
6	40	250	3	2	91.8
7	10	1000	3	2	100
8	40	1000	3	2	75.2
9	10	250	1	6	29.8
10	40	250	1	6	13.2
11	10	1000	1	6	9
12	40	1000	1	6	3
13	10	250	3	6	46.5
14	40	250	3	6	23.9
15	10	1000	3	6	26.9
16	40	1000	3	6	17.1
17	10	250	1	2	96.4
18	40	250	1	2	53.2
19	10	1000	1	2	74.8
20	40	1000	1	2	34.4
21	10	250	3	2	100
22	40	250	3	2	92.9
23	10	1000	3	2	100
24	40	1000	3	2	76.8
25	10	250	1	6	36.1
26	40	250	1	6	14.3
27	10	1000	1	6	18.4
28	40	1000	1	6	6.6
29	10	250	3	6	56
30	40	250	3	6	26.8
31	10	1000	3	6	31.1
32	40	1000	3	6	19.3

Los principales efectos representan desviaciones de la media entre los niveles altos y bajos para cada uno de ellos. Cuando el efecto de un factor es positivo la eficiencia de remoción se incrementa cuando el factor es cambiado de bajos a altos niveles. En contraste, si los efectos son negativos, una reducción en la eficacia de eliminación ocurre para altos niveles del mismo factor.<sup>79</sup>

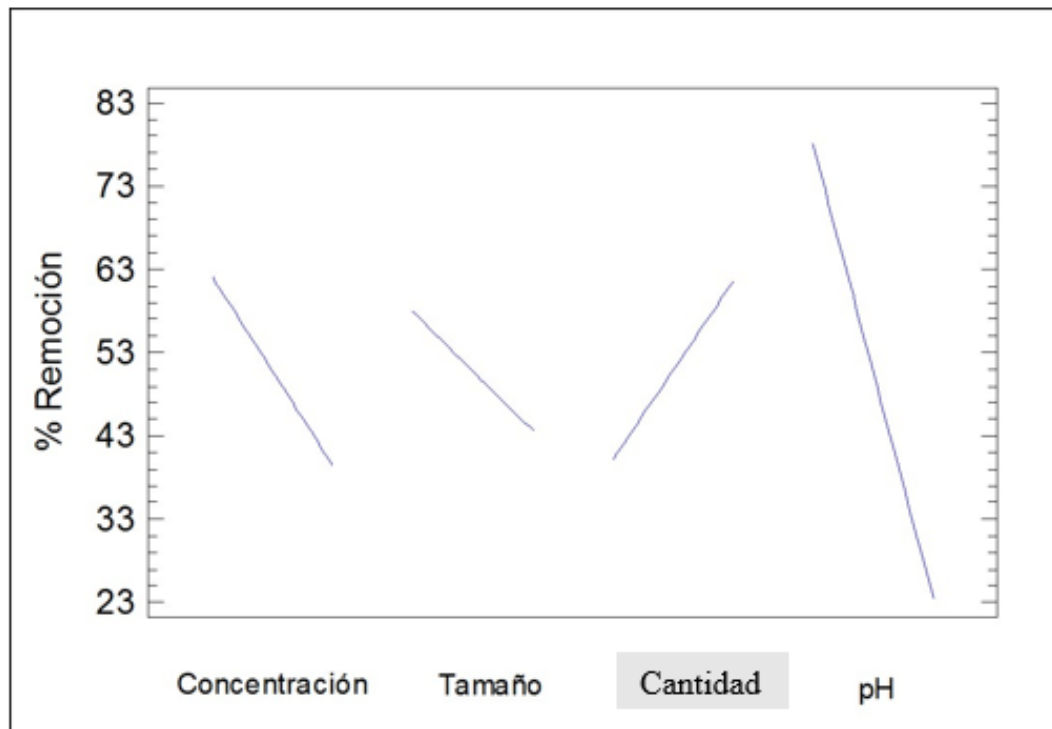


**A:** Concentración de Metal, **B:** Tamaño de partícula, **C:** Cantidad del adsorbente, **D:** pH.

**FIGURA N° 41. Principales efectos en el Porcentaje de Remoción.**

Se pudo determinar que a medida que el pH aumenta de 2 a 6 el porcentaje de remoción disminuye significativamente, al igual que la cantidad del adsorbente al aumentarlo de 1 a 3 g/L, en contraste sucede lo contrario en el caso de la concentración de cromo (VI) pues a medida que aumenta la concentración de 10 a

40 ppm el porcentaje de adsorción disminuye, el mismo efecto ocurre con el tamaño de partícula del adsorbente que a medida que aumenta de 250 a 1000  $\mu\text{m}$  el porcentaje se ve disminuido. Por lo tanto los parámetros óptimos que dieron una eficiencia de remoción alta fueron a pH 2, cantidad del adsorbente 3 g/L, concentración de cromo (VI) 10 ppm y tamaño de partícula 250  $\mu\text{m}$ . Como se aprecia en la **Figura N°42 y 43**.



**FIGURA N° 42. Efectos principales para porcentajes de remoción de cromo (VI)**

### 3.9.3. Resultado de los parámetros estadísticos para un diseño de 2<sup>4</sup>.

Los resultados obtenidos de nuestras constantes en estudio fueron el efecto, el coeficiente de regresión, T y P. como se muestran en la **Tabla N° 37**.

Tenemos combinación de variables que en vez de sumarnos nos restan entonces debemos buscar los valores que disminuyen nuestro porcentaje de R<sup>2</sup> ajustada los cuales están por encima de nuestro valor p es decir valores no aceptados dentro del nivel de confianza de 0.05 y valores de T por debajo del t de tablas de 2.12. y

eliminar esta combinación- reducirla. Los valores que se encuentran por debajo del nivel de confianza son: A\*B (Concentración\*Tamaño), B\*D (Tamaño\*pH) y A\*B\*C (Concentración\*Tamaño\*Cantidad). Fue descartada la combinación B\*D (Tamaño\*pH), no se realizó el descarte de la combinación A\*B (Concentración\*Tamaño) y A\*B\*C (Concentración\*Tamaño\*Cantidad), que al realizarlos disminuyen de manera significativa nuestro porcentaje de R<sup>2</sup> ajustada, el análisis de varianza quedó como se aprecia en la **Tabla N° 38**.

**TABLA N° 37. Parámetros estadísticos para un diseño de 2<sup>4</sup>.**

Expresión	Efecto	Coefficientes	Error Estándar	T	P
Constante		50.82	0.5232	97.12	0.000
A	-22.59	-11.29	0.5232	-21.58	0.000
B	-14.31	-7.16	0.5232	-13.68	0.000
C	21.44	10.72	0.5232	20.49	0.000
D	-54.35	-27.17	0.5232	-51.94	0.000
A*B	1.49	0.74	0.5232	1.42	0.174
A*C	5.46	2.73	0.5232	5.22	0.000
A*D	6.35	3.17	0.5232	6.07	0.000
B*C	2.91	1.46	0.5232	2.78	0.013
B*D	-0.05	-0.02	0.5232	-0.05	0.962
C*D	-6.75	-3.38	0.5232	-6.45	0.000
A*B*C	-1.84	-0.92	0.5232	-1.76	0.098
A*B*D	4.83	2.41	0.5232	4.61	0.000
A*C*D	-7.65	-3.82	0.5232	-7.31	0.000
B*C*D	-3.18	-1.59	0.5232	-3.03	0.008
A*B*C*D	3.00	1.50	0.5232	2.87	0.011

**A:** Concentración de Metal, **B:** Tamaño de partícula, **C:** Cantidad del adsorbente, **D:** pH.

**TABLA N° 38. Parámetros estadísticos para un diseño 2<sup>4</sup> - Modelo refinado.**

Expresión	Efecto	Coefficientes	Error Estándar	T	P
Constante		50.82	0.5232	97.12	0.000
<b>A</b>	-22.59	-11.29	0.5232	-21.58	0.000
<b>B</b>	-14.31	-7.16	0.5232	-13.68	0.000
<b>C</b>	21.44	10.72	0.5232	20.49	0.000
<b>D</b>	-54.35	-27.17	0.5232	-51.94	0.000
<b>A*B</b>	1.49	0.74	0.5232	1.42	0.174
<b>A*C</b>	5.46	2.73	0.5232	5.22	0.000
<b>A*D</b>	6.35	3.17	0.5232	6.07	0.000
<b>B*C</b>	2.91	1.46	0.5232	2.78	0.013
<b>C*D</b>	-6.75	-3.38	0.5232	-6.45	0.000
<b>A*B*C</b>	-1.84	-0.92	0.5232	-1.76	0.098
<b>A*B*D</b>	4.83	2.41	0.5232	4.61	0.000
<b>A*C*D</b>	-7.65	-3.82	0.5232	-7.31	0.000
<b>B*C*D</b>	-3.18	-1.59	0.5232	-3.03	0.008
<b>A*B*C*D</b>	3.00	1.50	0.5232	2.87	0.011

**A:** Concentración de Metal, **B:** Tamaño de partícula, **C:** Cantidad del adsorbente,  
**D:** pH

### 3.9.4. Ecuación del modelo.

El modelo codificado empleado de  $2^4$  para el diseño factorial fue:

$$n = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5 X_1X_2 + A_6X_1X_3 + A_7X_1X_4 + A_8X_2X_3 + A_9X_2X_4 + A_{10}X_3X_4 + A_{11}X_1X_2X_3 + A_{12}X_1X_2X_4 + A_{13}X_1X_3X_4 + A_{14}X_2X_3X_4 + A_{15}X_1X_2X_3X_4$$

(Ec. 27)

Donde  $A_0$  representa la media global y  $A_i$  representa el coeficiente de regresión correspondiente a los efectos de los principales factores e interacciones.<sup>79</sup> Sustituyendo los coeficientes de regresión en la **Ecuación N° 28**, obtenemos la ecuación modelo que relaciona el nivel de los parámetros y la eficiencia de remoción del metal.

$$n = 50.8094 - 11.2844X_1 - 7.1656X_2 + 10.7094X_3 - 27.1844X_4 + 0.753125X_1X_2 + 2.74063X_1X_3 + 3.18437X_1X_4 + 1.44688X_2X_3 - 0.034375X_2X_4 - 3.38437X_3X_4 - 0.909375X_1X_2X_3 + 2.42188X_1X_2X_4 - 3.81563X_1X_3X_4 - 1.59688X_2X_3X_4 + 1.50938X_1X_2X_3$$

(Ec. 28)

Como se aprecia en la **Ecuación N° 29**, se realizó la sustitución de los valores de  $X$  por su respectiva expresión.

$$\begin{aligned} \%Remocion = & 50.8094 - 11.2844 * Concentracion - 7.16563 * Tamaño + 10.7094 \\ & * Cantidad - 27.1844 * pH + 0.753125 * Concentracion * Tamaño \\ & + 2.74063 * Concentracion * Cantidad + 3.18437 * Concentracion \\ & * pH + 1.44688 * Tamaño * Cantidad - 0.034375 * Tamaño * pH \\ & - 3.38437 * Cantidad * pH - 0.909375 * Concentracion * Tamaño \\ & * Cantidad + 2.42188 * Concentracion * Tamaño * pH - 3.81563 \\ & * Concentracion * Cantidad * pH - 1.59688 * Tamaño * Cantidad \\ & * pH + 1.50938 * Concentracion * Tamaño * Cantidad * pH \end{aligned}$$

(Ec. 29)

Sustituyendo en la Ecuación del Modelo codificado los coeficientes de regresión del modelo refinado (**Ecuación N° 30**), obtenemos del modelo refinado que relaciona el nivel de los parámetros y la eficiencia de remoción del metal.

$$\begin{aligned}
 \%Remocion = & 50.8094 - 11.2844 * Concentracion - 7.16563 * Tamaño \\
 & + 10.7094 * Cantidad - 27.1844 * pH + 0.753125 \\
 & * Concentracion * Tamaño + 2.74063 * Concentracion \\
 & * Cantidad + 3.18437 * Concentracion * pH + 1.44688 \\
 & * Tamaño * Cantidad - 3.384375 * Cantidad * pH - 0.909375 \\
 & * Concentracion * Tamaño * Cantidad + 2.42188 \\
 & * Concentracion * Tamaño * pH - 3.81563 * Concentracion \\
 & * Dosis * pH - 1.59688 * Tamaño * Cantidad * pH + 1.50938 \\
 & * Concentracion * Tamaño * Cantidad * pH
 \end{aligned}$$

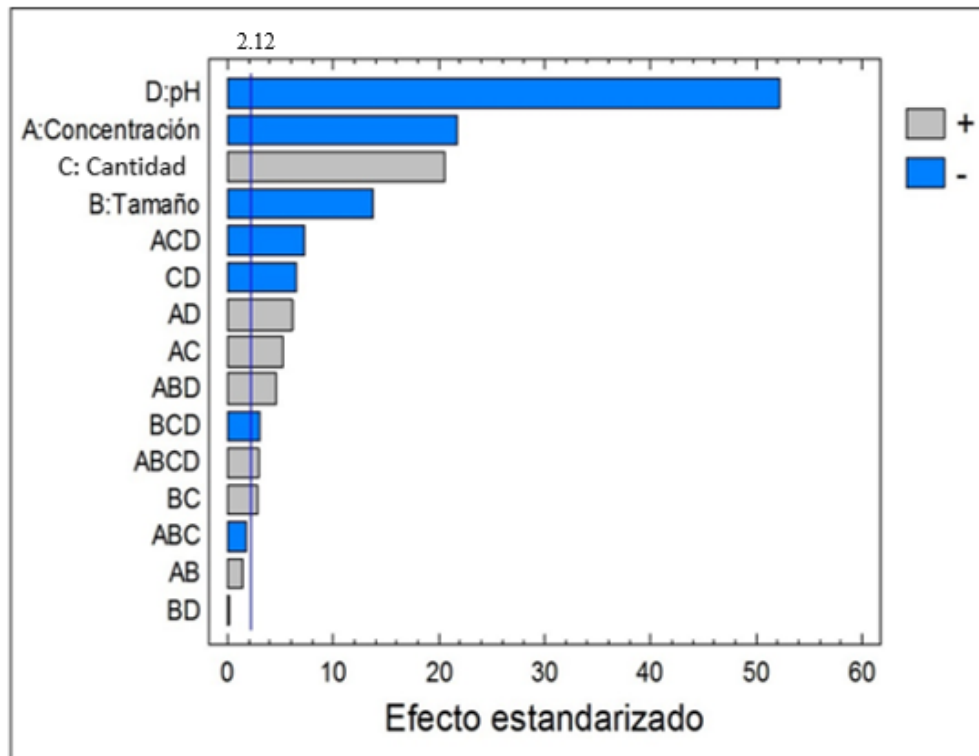
(Ec. 30)

### 3.9.5. Resultado del Test de Student.

El diagrama de Pareto **Figura N° 43**, da la importancia relativa de los efectos individuales y la interacción.

El test t de Student se realizó para determinar si los efectos calculados fueron significativamente diferentes de cero y estos valores para cada efecto se muestran en la gráfica de Pareto por columnas horizontales, para un nivel de confianza del 95 % y dieciséis grados de libertad el valor de t de tablas fue igual a 2.12, la línea vertical en el gráfico indica la mínima magnitud del efecto estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 95 %, y además el diagrama de Pareto responde a un 80/20, que quiere decir que solo necesitamos optimizar el 20% para optimizar todo.

En este caso solo sería necesario optimizar D = pH pero en su nivel bajo (-) 2.0, optimizar A = Concentración de cromo (VI) también en su nivel bajo (-) 10 ppm y C = Cantidad en su nivel alto (+) 3 g/L.



**FIGURA N° 43. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre la eficiencia de la remoción de cromo (VI).**

De acuerdo al diagrama de Pareto **Figura N° 43.**, se observa que a un valor de pH 2, el porcentaje de ion metálico adsorbido es mayor para ambos tamaños de partículas, sin importar la relación biomasa/solución de la cual se esté basando, indicando así que a este pH, el endocarpio del fruto del olivo presenta una mayor capacidad de adsorción bajo las condiciones estudiadas. Esto se debe, ya que al disminuir el pH, incrementa la concentración de protones, encontrándose la superficie del bioadsorbente altamente protonada, lo cual favorece la captación de cromo (VI) en su forma aniónica predominante (anión  $\text{HCrO}_4^-$ ), quedando cargado positivamente y por tanto se presenta una atracción entre el biosorbente cargado a estos pH positivamente y el ion metálico. Es decir, que al aumentar el pH, el grado de protonación de la superficie disminuye y en consecuencia también se reduce la adsorción del tóxico.

### 3.9.6. Análisis de la varianza (ANOVA).

En la **Tabla N° 39.**, se muestra la suma de los cuadrados utilizados para estimar los efectos de los factores y de F ( $F_{0.05, 1, 16} = 4.49$ ), siendo todos los efectos con valor F mayor que 4.49 son significativos.

Los efectos son estadísticamente significativas cuando el valor de P, definido como el nivel de significación más pequeño, menor que 0,05 que conduce al rechazo de la hipótesis nula <sup>72</sup>, basado en la prueba t de Student y la prueba F.

**TABLA N° 39. Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI).**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración	4074.79	1	4074.79	469.46	0.0000
B:Tamaño	1643.08	1	1643.08	189.30	0.0000
C:Cantidad	3670.1	1	3670.1	422.84	0.0000
D:pH	23647.7	1	23647.7	2724.49	0.0000
AB	18.1503	1	18.1503	2.09	0.1675
AC	240.353	1	240.353	27.69	0.0001
AD	324.488	1	324.488	37.38	0.0000
BC	66.9903	1	66.9903	7.72	0.0134
BD	0.0378125	1	0.0378125	0.00	0.9482
CD	366.528	1	366.528	42.23	0.0000
ABC	26.4628	1	26.4628	3.05	0.1000
ABD	187.695	1	187.695	21.62	0.0003
ACD	465.888	1	465.888	53.68	0.0000
BCD	81.6003	1	81.6003	9.40	0.0074
ABCD	72.9028	1	72.9028	8.40	0.0105
Error total	138.875	16	8.67969		
Total (corr.)	35025.6	31			

$R^2 = 99.6035 \%$

$R^2$  (ajustada por g.l.) = 99.2318 %

Error estándar del est. = 2.94613

**TABLA N° 40. Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en el modelo refinado**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración	4074.79	1	4074.79	498.67	0.0000
B:Tamaño	1643.08	1	1643.08	201.08	0.0000
C:Cantidad	3670.1	1	3670.1	449.14	0.0000
D:pH	23647.7	1	23647.7	2893.98	0.0000
AB	18.1503	1	18.1503	2.22	0.1544
AC	240.353	1	240.353	29.41	0.0000
AD	324.488	1	324.488	39.71	0.0000
BC	66.9903	1	66.9903	8.20	0.0108
CD	366.528	1	366.528	44.86	0.0000
ABC	26.4628	1	26.4628	3.24	0.0897
ABD	187.695	1	187.695	22.97	0.0002
ACD	465.888	1	465.888	57.01	0.0000
BCD	81.6003	1	81.6003	9.99	0.0057
ABCD	72.9028	1	72.9028	8.92	0.0083
Error total	138.913	17	8.17134		
Total (corr.)	35025.6	31			

$R^2 = 99.6034\%$

$R^2$  (ajustada por g.l.) = 99.2768%

Error estándar del est. = 2.85856

La tabla **ANOVA** partición a la variabilidad de remoción en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental.

En este caso, 12 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Al ajustar el modelo se obtuvo el estadístico  $R^2$  de 99.60% de la variabilidad en remoción y el estadístico  $R^2$  ajustado de 99.2318%, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de residuos es 2.946.

Al refinar el modelo de análisis de varianza véase **Tabla N° 40**, se obtuvo el estadístico  $R^2$  de 99.60% de la variabilidad en remoción y el estadístico  $R^2$  ajustado de 99.277%, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de residuos es 2.858.

### **3.9.7. Adecuación del modelo.**

Se determinó los efectos estadísticamente significativos como se muestra los resultados reducidos de ANOVA en la **Tabla N° 36**, y fueron graficados en interacciones.

Como se muestra en la **Figura N° 43 y 44**.

**TABLA N° 41. Análisis de varianza – Adecuación del modelo.**

Expresión	Efecto	Coefficientes	Error Estándar	T	P
Constante		50.82	0.5232	97.12	0.000
A	-22.59	-11.29	0.5232	-21.58	0.000
B	-14.31	-7.16	0.5232	-13.68	0.000
C	21.44	10.72	0.5232	20.49	0.000
D	-54.35	-27.17	0.5232	-51.94	0.000
A*B	1.49	0.74	0.5232	1.42	0.174
A*C	5.46	2.73	0.5232	5.22	0.000
A*D	6.35	3.17	0.5232	6.07	0.000
B*C	2.91	1.46	0.5232	2.78	0.013
C*D	-6.75	-3.38	0.5232	-6.45	0.000
A*B*C	-1.84	-0.92	0.5232	-1.76	0.098
A*B*D	4.83	2.41	0.5232	4.61	0.000
A*C*D	-7.65	-3.82	0.5232	-7.31	0.000
B*C*D	-3.18	-1.59	0.5232	-3.03	0.008
A*B*C*D	3.00	1.50	0.5232	2.87	0.011

**A:** Concentración de Metal, **B:** Tamaño de partícula, **C:** Cantidad del adsorbente, **D:** pH.

Se hizo con los nuevos valores el refinado de la ecuación.

Por lo tanto la ecuación del modelo sustituyendo los coeficientes de regresión los cuales se aprecian en la **Tabla N° 41**, quedó reducida de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 \%Remocion &= 50.8094 - 11.2844 * Concentracion - 7.16563 * Tamaño \\
 &+ 10.7094 * Cantidad - 27.1844 * pH + 0.753125 \\
 &* Concentracion * Tamaño + 2.74063 * Concentracion \\
 &* Cantidad + 3.18437 * Concentracion * pH + 1.44688 \\
 &* Tamaño * Cantidad - 3.384375 * Cantidad * pH - 0.909375 \\
 &* Concentracion * Tamaño * Cantidad + 2.42188 \\
 &* Concentracion * Tamaño * pH - 3.81563 * Concentracion \\
 &* Cantidad * pH - 1.59688 * Tamaño * Cantidad * pH \\
 &+ 1.50938 * Concentracion * Tamaño * Cantidad * pH
 \end{aligned}$$

(Ec. 31)

Ejemplo cuando usamos los niveles altos o bajos y sustituimos la ecuación

**pH**= 2(-1),

**Cantidad**= 3(+1),

**Concentración**= 10(-1) y;

**Tamaño**= 250 (-1).

$$\begin{aligned}
 \%Remocion &= 50.8094 - 11.2844(-1) - 7.16563(-1) + 10.7094(+1) \\
 &- 27.1844(-1) + 0.753125(-1)(-1) + 2.74063(-1)(+1) \\
 &+ 3.18437(-1)(-1) + 1.44688(-1)(+1) - 3.384375(+1)(-1) \\
 &- 0.909375(-1)(-1)(+1) + 2.42188(-1)(-1)(-1) \\
 &- 3.81563(-1)(+1)(-1) - 1.59688(-1)(+1)(-1) \\
 &+ 1.50938(-1)(-1)(+1)(-1)
 \end{aligned}$$

(Ec. 32)

Sería lo mismo que al reemplazar con los niveles:

$$\begin{aligned} \%Remocion &= 50.8094 - 11.2844(10) - 7.16563(250) + 10.7094(3) \\ &- 27.1844(2) + 0.753125(10)(250) + 2.74063(10)(3) \\ &+ 3.18437(10)(2) + 1.44688(250)(3) - 3.384375(3)(2) \\ &- 0.909375(10)(250)(3) + 2.42188(10)(250)(2) \\ &- 3.81563(10)(3)(2) - 1.59688(250)(3)(2) \\ &+ 1.50938(10)(250)(3)(2) \end{aligned}$$

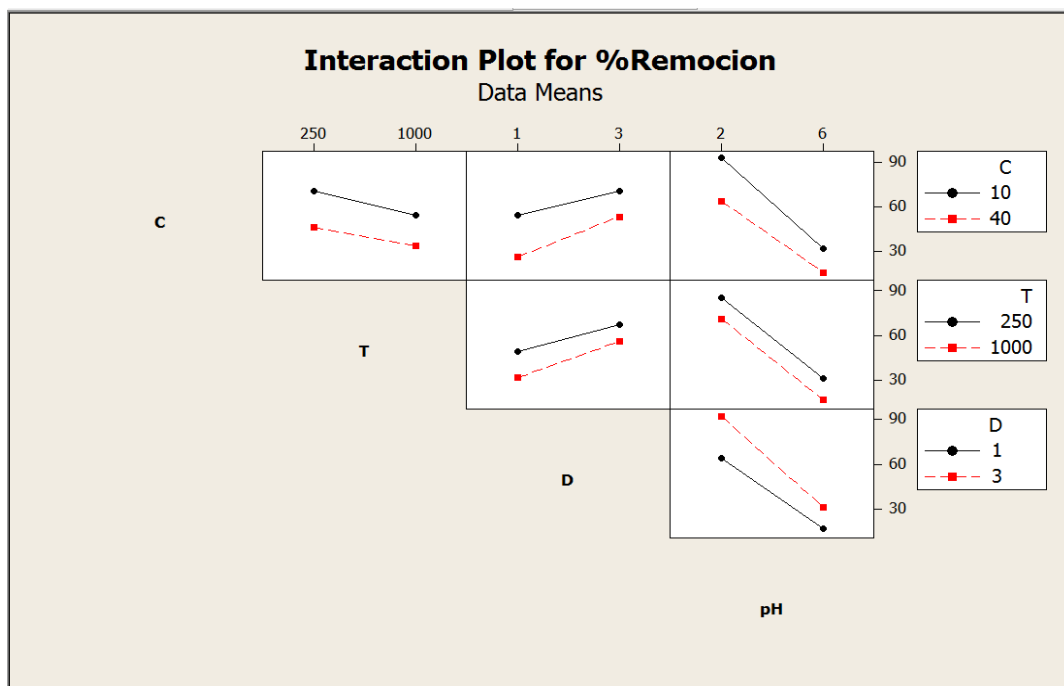
(Ec. 33)

Es una ecuación de primer orden, es lineal, no posee variables cuadráticas, además que nos dio un  $R^2$  muy cercana a 100% lo que predice mejor el modelo.

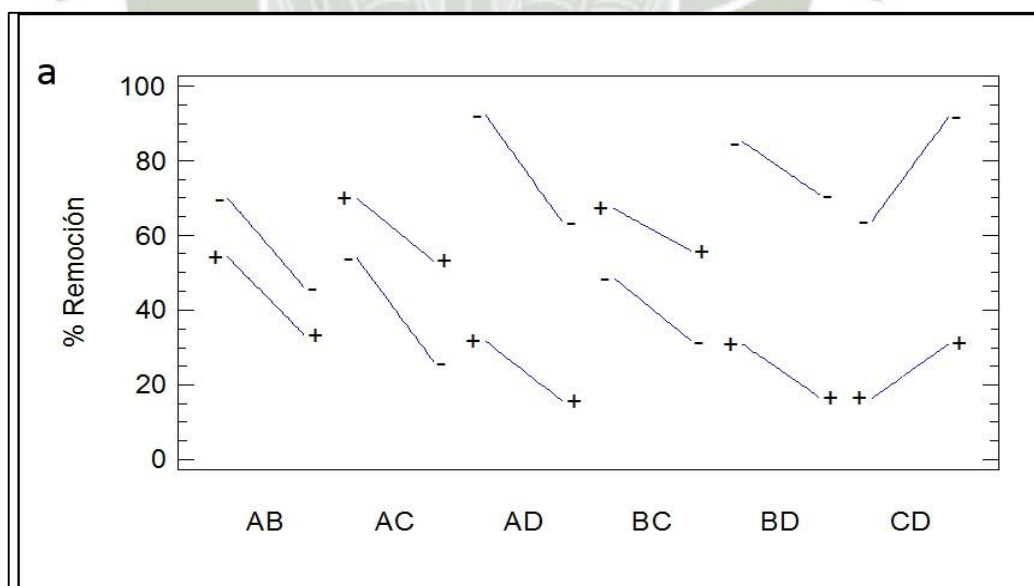
**TABLA N° 42. Análisis de varianza para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en el modelo refinado – Adecuación del modelo.**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Concentración	4074.79	1	4074.79	498.67	0.0000
B:Tamaño	1643.08	1	1643.08	201.08	0.0000
C:Cantidad	3670.1	1	3670.1	449.14	0.0000
D:pH	23647.7	1	23647.7	2893.98	0.0000
AB	18.1503	1	18.1503	2.22	0.1544
AC	240.353	1	240.353	29.41	0.0000
AD	324.488	1	324.488	39.71	0.0000
BC	66.9903	1	66.9903	8.20	0.0108
CD	366.528	1	366.528	44.86	0.0000
ABC	26.4628	1	26.4628	3.24	0.0897
ABD	187.695	1	187.695	22.97	0.0002
ACD	465.888	1	465.888	57.01	0.0000
BCD	81.6003	1	81.6003	9.99	0.0057
ABCD	72.9028	1	72.9028	8.92	0.0083
Error total	138.913	17	8.17134		
Total (corr.)	35025.6	31			

$R^2 = 99.6034\%$   
 $R^2$  (ajustada por g.l.) = 99.2768%  
 Error estándar del est. = 2.85856



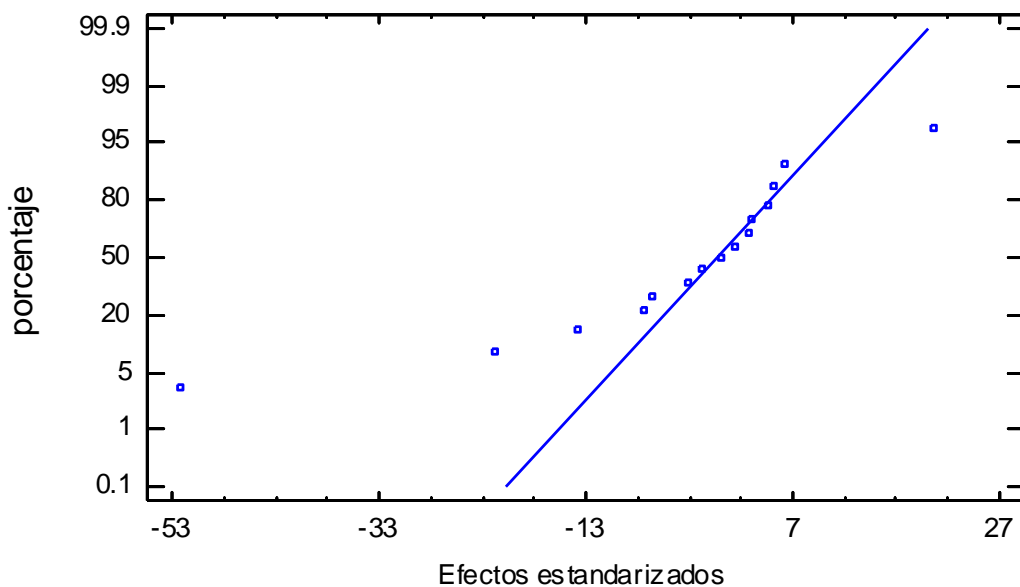
**FIGURA N° 44. Interacción para el Porcentaje de Remoción Adsorbido de Cromo (VI).**



**FIGURA N° 45. Interacción entre los Efectos para el Porcentaje Adsorbido.**

- Si las líneas son paralelas entre sí, no existe interacción. El cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor no depende del nivel de un segundo factor.<sup>79</sup>
- Si las líneas no son paralelas entre sí, puede estar presente una interacción. El cambio en la media de respuesta del nivel bajo al nivel alto de un factor depende del nivel de un segundo factor. Mientras mayor sea el grado de distanciamiento del paralelismo, más fuerte será el efecto.<sup>67</sup>

Como se aprecia en la **Figura N° 45**, las líneas que no fueron paralelas es decir las que tuvieron interacciones significativa fueron el A\*D (Concentración\*pH), B\*D (Tamaño\*pH) y C\*D (Cantidad\*pH), lo que quiere decir que hay una dependencia del primer factor con el segundo y son importantes en la eficiencia de la remoción de cromo (VI). Como el caso de A\*D (Concentración\*pH) donde la línea de 10 ppm consigue un mayor % de remoción que el de 40 ppm al tener una pH bajo de 2. De acuerdo a la **Figura N° 46**, se prueba que la ecuación sigue la tendencia de la recta, los datos están cercanos y se ajusta a ella, por lo tanto tiene una distribución normal



**FIGURA N° 46. Gráfico de probabilidad normal para porcentaje de remoción.**

### 3.9.8. Resultado de los efectos significativos de las variables en el proceso de adsorción.

#### - Efecto del pH.

El pH tuvo un gran efecto sobre el proceso ya que al disminuir de 6 a 2 la remoción del metal tuvo mejores resultados ya que se consiguió una remoción del 54.35 %.

Con un incremento de la cantidad del adsorbente de 1 g/L a 3 g/L y un pH de 2 el porcentaje de remoción aumenta en un 28.18 %; pero se tuvo un porcentaje menor de remoción de 14.69 % a un pH 6 y una cantidad del adsorbente de 1 g/L a 3 g/L.

Así mismo cuando aumenta la concentración de 10 ppm a 40 ppm y tenemos un pH de 2 el porcentaje de adsorción disminuye en un 28.93 % y a un pH de 6 y una concentración que va de 10 ppm a 40 ppm disminuye la remoción significativamente en un 16.23 %. Véase en el **Anexo N°4**.

Por lo tanto para tener mayores porcentajes de remoción, se debe trabajar con un pH menor.

#### - Efecto de la dosificación del adsorbente.

El porcentaje de remoción aumenta en un 21.44% cuando la cantidad del adsorbente aumenta de 1 a 3 g/L. **Figura N° 40.**, esto se debe a que cuando aumenta la dosis existe un incremento de los sitios activos del adsorbente conocido como  $\text{NH}_3, \text{NH}_2$ , grupos OH, etc.

De acuerdo a los resultados obtenidos el efecto más significativo en la remoción de cromo (VI) se le atribuye al pH, como se muestra en el diagrama de Pareto en la **Figura N° 43.**, observando que al disminuir el pH de 6 a 2 g/L genera el aumento de la eficiencia de la remoción del cromo (VI) **Anexo N°4** es decir que cuando aumenta la dosis existe un incremento de la interacción del adsorbente.

Cuando aumenta la cantidad del adsorbente de 1 g/L y el pH se varió de 2 a 6 el porcentaje de remoción disminuye en un 47.60 % y cuando se sube la cantidad de

adsorbente a 3 g/L y el pH se aumenta de 2 a 6 el porcentaje de remoción aumenta en un 61.09%.

Cuando la concentración es de 10 a 40 mg/L el porcentaje de adsorción cuando se trabaja con una cantidad del adsorbente de 1 g/L es un 28.05 %, mientras que a una cantidad de 3 g/L cuando la concentración es de 10 a 40 mg/L el porcentaje de remoción es más bajo de 17.12 %.

Por lo tanto para tener mayores porcentajes de remoción, se debe trabajar con una dosificación del adsorbente mayor.

#### - **Efecto de la concentración inicial.**

De acuerdo a los resultados obtenidos uno de los efectos significativos en la remoción de cromo (VI) es la concentración inicial, como se muestra en el diagrama de Pareto en la **Figura N° 43**. Además el aumento de la concentración de 10 a 40 mg/L ocasiona la disminución de la eficiencia de la remoción del metal en un 22.58 %, es decir a concentraciones bajas hay mejor eficiencia de remoción de cromo (VI).

Aparte cuando se utilizó una menor concentración de 10 mg/L y una cantidad del adsorbente que va de 1 a 3 g/L el porcentaje de remoción aumenta en 15.97 %, y cuando se utiliza la mayor concentración de 40 mg/L y una dosificación que va de 1 a 3 g/L el porcentaje de adsorción aumenta muy significativamente en un 26.90 %.

En el caso de la utilización del valor más bajo de la concentración el cual fue 10 ppm en conjunto con el pH en aumento de 2 a 6 se obtuvo un aumento significativo de la remoción del metal en un 60.70 %; y en caso de la concentración más alta la cual fue de 40 ppm y con el pH de 2 a 6 se obtuvo un aumento de 48.00 %.

Así mismo cuando el tamaño de partícula va en aumento de 250  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  el porcentaje de remoción disminuye en 15.80 % esto sucede cuando la concentración inicial es de 10 ppm y cuando se trabaja con un tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$  con una concentración de 40 ppm hay una mayor disminución de la remoción de 12.83 %. Se concluye que se obtiene un porcentaje de remoción más elevada cuando utilizamos una concentración de cromo (VI) baja.

#### - Efecto del tamaño de partícula.

En términos generales al aumentar el tamaño de partícula, el porcentaje de remoción de cromo (VI) disminuye en un 14.31 %. Como se observa en el **Anexo N°4**.

Con un tamaño de partícula de 250  $\mu\text{m}$  la remoción aumenta en un 24.07 %, cuando la concentración fue de 10 a 40 ppm pero, con el tamaño de partícula de 1000  $\mu\text{m}$  la eficiencia de remoción disminuyó no tan significativamente en un 21.10 % con una concentración que fue aumentando de 10 a 40 g/L.

Cuando se trabaja con tamaños de partícula igual a 250  $\mu\text{m}$  el adsorbente gana una mayor porosidad que permite una mayor área efectiva para la adsorción, si la adsorción es solamente superficial los tamaños más pequeños de la partícula proveen mayor área adsorbente, logrando una alta eficiencia de adsorción.

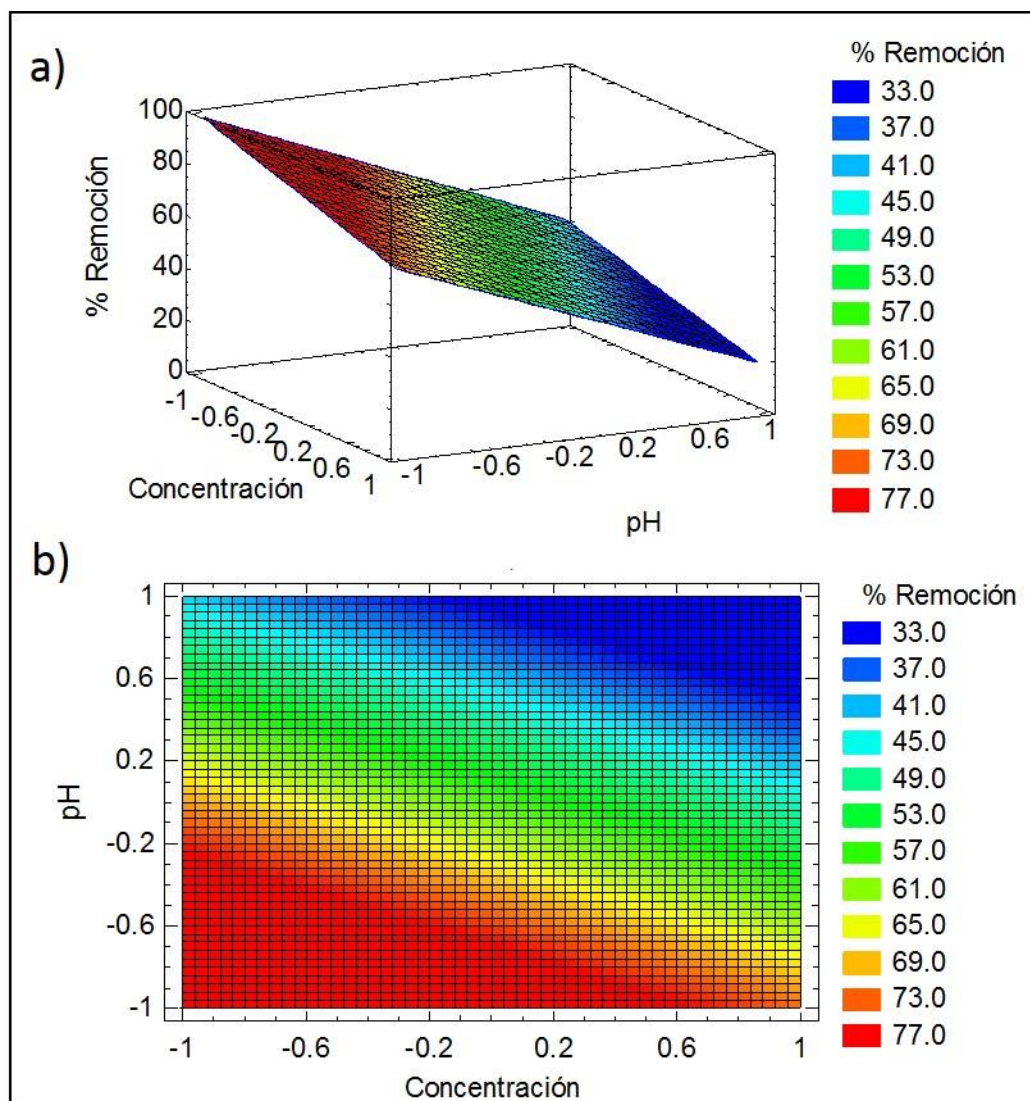
#### 3.9.9. Grafica de superficie de respuesta tridimensional y de contorno.

Una técnica utilizada para ayudar a visualizar la forma que puede tener una superficie de respuesta tridimensional consiste en representar la gráfica de contornos de la superficie, en la que se trazan las denominadas líneas de contorno.

La grafica de contornos resulta útil para estudiar los niveles de los factores en los que se da un cambio en la forma o altura de la superficie de respuesta, como se verá en las siguientes figuras.

- **Interacción A\*D (Concentración\*pH).**

Al graficar tridimensionalmente los factores concentración de cromo (VI) vs. pH, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con una concentración baja (-1) que corresponde a 10 ppm de cromo (VI) y un pH bajo (-1) correspondiente a 2. En relación a la leyenda de colores nos arroja un 77% de remoción de cromo (VI). Como se aprecia en la **Figura N° 47**.

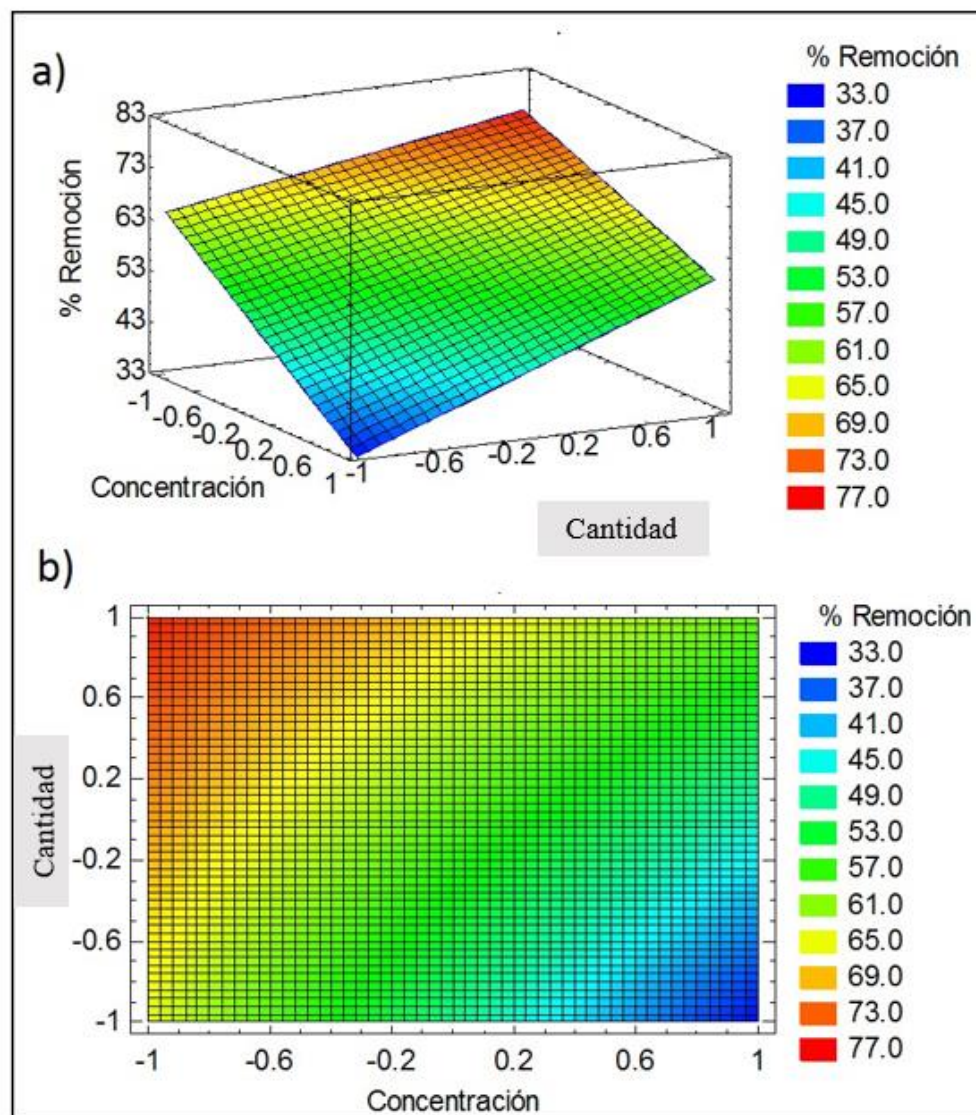


**FIGURA N° 47. Gráfica de respuesta para los factores concentración-pH sobre el % de remoción de cromo (VI). A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos**

- **Interacción A\*C (Concentración\*Cantidad).**

Al graficar tridimensionalmente los factores concentración de cromo (VI) vs. cantidad, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con una concentración baja (-1) que corresponde a 10 ppm y una cantidad alta (+1) correspondiente a 3 g/L. En relación a

la leyenda de colores nos arroja un 73% de remoción de cromo (VI). Lo cual se evidencia en la **Figura N° 48**, en su correspondiente grafica de contornos.

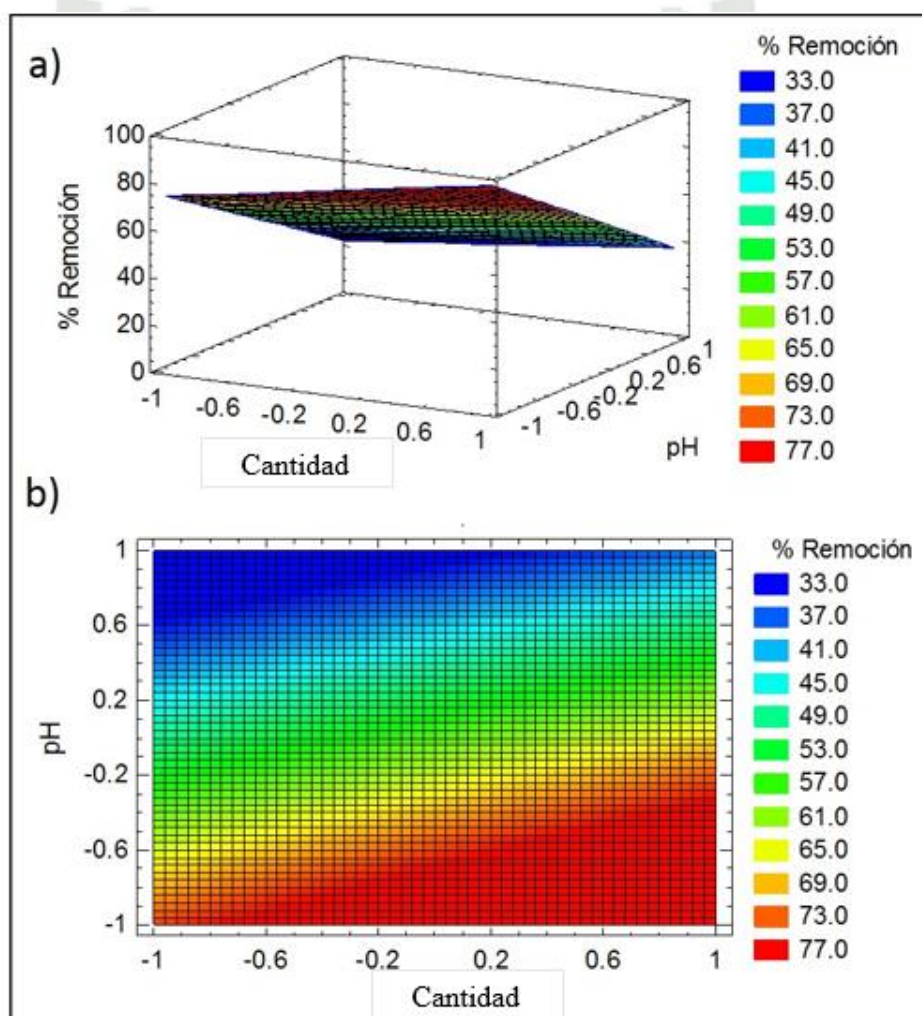


**FIGURA N° 48.** Gráfica de respuesta para los factores concentración-cantidad sobre el % de remoción de cromo (VI). A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos.

- **Interacción C\*D (Cantidad\*pH).**

Al graficar tridimensionalmente los factores de dosis de endocarpio del fruto del olivo v.s pH, se obtuvo un mayor porcentaje de remoción con una cantidad alta (+1) que corresponde a 3 gr. y un pH bajo (-1) correspondiente a 2.

En relación a la leyenda de colores no arroja un 77% de remoción de cromo (VI). Como se aprecia en la **Figura N° 49**, en su correspondiente grafica de contornos.



**FIGURA N° 49. Gráfica de respuesta para los factores cantidad-pH sobre el % de remoción de cromo (VI). A) Superficie de respuesta y B) Gráfica de contornos.**

### 3.9.10. Optimización de respuesta (Valores óptimos).

Se determinó la optimización de respuesta para la remoción de cromo (VI), el programa calculo la remoción estimada en cada uno de los puntos del trayecto, con los cuales se pudo comparar los resultados.

**Meta:** maximizar % Remoción

**Valor óptimo** = 100.034.

En la **Tabla N° 43**, se determinó los factores que optimizan el proceso dando como resultado que el factor óptimo para pH fue bajo (-1) de 2. , cantidad de endocarpio del fruto del olivo fue alto (+1) de 3 gr., concentración de cromo (VI) fue bajo (-1) de 10 ppm y tamaño de partícula fue bajo (-1) de 250  $\mu$ m. Dichos factores óptimos logran maximizar la remoción de cromo (VI) sobre la región indicada.

**TABLA N° 43. Optimización para el porcentaje de remoción de cromo (VI) en la región experimental para el modelo refinado.**

<i>Factor</i>	<i>Valor óptimo: 100.034%</i>	
	<i>Codificada</i>	<i>Real</i>
Concentración	-1.0	10
Tamaño	-1.0	250
Cantidad	1.0	3
pH	-1.0	2

**Meta:** maximizar % Remoción

## CAPÍTULO IV

### CONCLUSIONES

- PRIMERA:** Se realizó la caracterización fisicoquímica del endocarpio del fruto del Olivo (*Olea europaea*), en el análisis se determinaron las siguientes propiedades: carbono (59,96%), material volátil (93,55%), humedad (5,09%) y ceniza (1,36%).
- SEGUNDA:** Se determinó la cinética de adsorción, obteniendo un mejor ajuste con el modelo matemático de segundo orden, con un coeficiente de determinación " $R^2$ " igual a 0.973 siendo un valor más cercano a "+1" lo que nos indica que los datos experimentales obtenidos " $C_t/C_0$ " que son la concentración experimental de cromo (VI) se ajustan mejor a los datos calculados en el modelo y con una cantidad adsorbida de cromo (VI) por unidad de endocarpio proveniente del fruto del olivo en equilibrio " $q_2$ " de 4.376 mg de cromo (VI)/g y una velocidad de adsorción " $K_2$ " de 0.473 min<sup>-1</sup>.
- TERCERA:** Se determinó la capacidad de adsorción del endocarpio proveniente del fruto del olivo, pudiendo concluir que la isoterma de adsorción de Freundlich se ajusta mucho mejor a los datos experimentales y describe mejor el proceso, su coeficiente de determinación " $R^2$ " fue 0.956, la energía de unión expresada por " $K_F$ " tuvo un valor de 1.757 g/L y la intensidad de adsorción " $n$ " 8.305 mg/g este parámetro fue expresado como " $1/n$ ", el cual está relacionado con la heterogeneidad de la superficie y la distribución de los enlaces, ya que obtuvimos un " $1/n$ " igual a 0.120 nos indica que el proceso de adsorción es favorable ya que está dentro del rango  $0.1 < 1/n < 1.0$  confirmando la factibilidad de la adsorción de cromo (VI) en la superficie del adsorbente.

**CUARTA:** Se encontró a través de un análisis factorial experimental  $2^4$  con el programa MINITAB 16.0. con el cual se determinó la eficiencia de remoción de cromo (VI) utilizando endocarpio proveniente del fruto del olivo de cada variable, el pH del adsorbente es el efecto más significativo en la remoción de cromo (VI) con una eficiencia de 77.99 % a pH 2, seguido por la concentración 62.11 % a 10 ppm, la cantidad 61.54 % a 3 g y tamaño de partícula 57.98 % a 250  $\mu\text{m}$ , además se identificó las combinaciones de variables que favorecían al proceso y fueron evaluados por medio de la gráfica de superficie y contornos obteniendo un porcentaje de remoción de C\*D de 92 %, A\*D de 93 %, B\*C de 67 % y A\*B de 70 %.

Es importante tener en cuenta que el pH manejado en la solución de iones cromo (VI), influye en el proceso de bioadsorción debido a la influencia en los sitios principales superficiales y a la naturaleza de los iones metálicos. El estudio realizado con el endocarpio del fruto del olivo, se demuestra mayor retención en condiciones ácidas, puede deberse a que el cromo (VI) en solución acuosa se convierte en un ion aniónico, sufriendo los grupos carboxilo e hidroxilo presentes en el biosorbente protonación quedando cargado positivamente y por tanto se presenta una atracción entre el biosorbente cargado a estos pH positivamente y el ion metálico. Para valores inferiores de pH se produce una competencia entre los iones  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{H}^+$  por los lugares activos, lo que hace disminuir una retención de cromo (VI) favorable. A pH superiores a 6 se produce la precipitación del cromo (VI) en forma de hidróxido.

Al optimizar la adsorción de cromo (VI) con el endocarpio del fruto del olivo se identificó los factores óptimos que fueron pH (+1) 2, cantidad (+1) 3 g, concentración (-1) 10 ppm y tamaño de partícula (-1) 250  $\mu\text{m}$ , logrando con estos factores una buena eficiencia de remoción del metal de 100.034 %.

## RECOMENDACIONES

1. Investigar la recuperación de otros metales pesados a través de la eficiencia del adsorbente estudiado, esta eficiencia puede ser mejorada al realizar estudios modificando la estructura del adsorbente (materia inerte), ayudando se esta manera a la preservación del medio ambiente minimizando y eliminando los costos.
2. Realizar investigaciones utilizando el endocarpio del fruto del olivo (materia inerte investigada) con otros métodos de adsorción de metales pesados y poder determinar cuál de los dos métodos muestran mayor eficiencia en la remoción de cromo (VI).
3. Diseñar de una miniplanta de tratamiento de agua para la remoción de cromo (VI), permitiendo desarrollar una línea de investigación con diferentes propuestas en el uso de materia inerte como medio de adsorción permitiendo remediar la presencia de este metal pesado. **Anexo N°8.**

## REFERENCIAS

1. **AGUIRRE ORTEGA, L.**, et al., “Validación de métodos analíticos”. ed. A.E.F. Industria. España. 2001.
2. **ALAMI S.B.DRISS.** “Aprovechamiento de hueso de aceituna biosorción de iones metálicos” Universidad de Granada. Departamento de Ingeniería Química. 2010
3. **APHA, AWWA, WPCF.** “Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas potables y Residuales”. 17ª edición. Ediciones Días Sánchez. S.A. Páginas 3-112 3115. Madrid España. 1992.
4. **APPELO AND POSTMA,** “Diferentes procesos de adsorción representación esquemática del proceso de adsorción”. 1993.
5. **ARAUZO M.** “Contaminación por Cromo en el Agua Intersticial, en el Agua del Cauce y en los Sedimentos del Rio Jarama. España. 2000.
6. **AYLA OZER, DURSUN OZER & IBRAHIM EKIZ H.** “Process Biochem”. 1999.
7. **AZEVEDO V. V. C., S. A. CHAVES, A. C. F. M.COSTA.** “Quitina e Quitosana: Aplicações como Biomateriais.” Universidade Federal de Campina Grande. Revista Eletrônica de Materiais e Processos. v.2.3. 7-34. Brasil. 2007.
8. **AZIZIAN SAEID.** “Kinetic models of sorption: a theoretical analysis”. Iran 2009.
9. **BANSAL MANJET, SINGH DIWAN.** “Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of Rice husk”. India, 2009.
10. **BARAL SAROJ S.** “Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust”. India. 2005.
11. **BENEGAS LL. ROSARIO,** “Adsorción de Cromo (VI) Usando un Residuo Agroindustrial Cáscara de Arroz, Aplicando Análisis Factorial para la Determinación de las Condiciones más Óptimas, Arequipa”. 2012.
12. **BENEGAS LL. ROSARIO,** “Determinación de las Capacidades Óptimas en la Adsorción de Cromo VI, Utilizando Cáscara de Garbanzo”. Arequipa, 2011.
13. **BERMUDEZ DE CASTRO FRANCISCO H, BLAZDEZ GARCIA GABRIEL, CALERO DE HOCES MONICA, MARTIN-LARA M.**

- ANGELES, LEYVA DIAZ JUAN. “Biosorción de plomo con el hueso de aceituna en columna de lecho fijo”. Universidad de Granada. 2009.
14. **BOX, G.E.P. Y N.R. DRAPER.** Empirical Model Building and Response Surfaces. Wiley, Nueva York.
  15. **BRACONNOT, H.,** Sur la Nature des Champignons. Ann. Chi. Phys., 1811. 79: p. 265-304.
  16. **BROCK,** “Biología de los Microorganismos”. 10a edición pág. 986.
  17. **CALIBRACION Y LIMITE DE DETECCION EN TECNICAS INSTRUMENTALES.**
  18. **CERON DOMINGUEZ SALVADOR EMILIO, ECHEVARRIA ALDANA JORGE ALBERTO.** “Propuesta de automatización y Control para un proceso de obtención de un polímero biodegradable llamado quitosano”
  19. **CHE GALICIA GAMALIEL.** “Remoción de un Colorante de los Efluentes de la Industria Textil mediante adsorción en un Zeolita Natural”. México D.F. Marzo 2011.
  20. **CHEN YUE, FUN LANG KOON.** “Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbent”. China 2011.
  21. **CHEN YUE, ZHU YANCHAO,** “Application studies of activated carbón derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review”. China, 2011.
  22. **CONCHA FRITZ, AIDA DEL CARMEN.** “Tesis sobre la Evaluación de la Acción del Quitosano como atrapador de contaminantes inorgánicos de efluentes líquidos industriales de la Novena Región”. Temuco, 2004.
  23. **CORONEL VEGA GINA, RAMIREZ DIAZ LISET MILER.** “Captación de Cromo Hexavalente en Soluciones Acuosas Utilizando Quitosano Extraído de Emerita analoga “Muy Muy”. 2007.
  24. **CUBEROS ESTHER, RODRIGUEZ ALBA I., PRIETO EDGARD.** “Niveles de Cromo y alteraciones de Salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. Universidad de Colombia. 2009.

25. **CUESTA MUÑOZ CARLOS ALBERTO.** “Metodología de Superficies de Respuesta, Gran Alternativa para Incrementar la Productividad de Sus Procesos”. Centro de Ingeniería de la Calidad. Cali – Colombia.
26. **DECRETO SUPREMO 008-2005-PMC-** Reglamento de la Ley Marco del Sistema Nacional de Gestión Ambiental. Artículo 4°.
27. **Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua.** Decreto Supremo N° 002-2008-MINAN
28. **EVALUACION DE LAS TECNOLOGIAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS SUBTERRANEAS CONTAMINADAS CON CROMO.**
29. **FLORES J. A., L Y M., TAPIA N., Y MALDONADO H.** Revista de Química, pág. 4, 7. 2003.
30. **FLORES VASQUEZ J.** Revista de Química, 2001, 2, 4.
31. **FREUNDLICH HERWIN.** “Colloid and Capillary Chemistry”. Methuen, London, UK. 1926.
32. **GARG UMESH K, KAUR M.P.** “Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass”. India. 2003.
33. **GARZON SANTAMARIA JORGE A., GONZALES LOPEZ LUIS A.,** “Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cascara de naranja”. Cartagena de Indias, D.T y C. 2012.
34. **GUERRA L.,** “Remoción de Cromo en Agua Residuales”. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2002.
35. **GUPTA V.K., RASTOGI A.** “Sorption and desorption studies of chromium (VI) from nonviable cyanobacterium Nostoc muscorum biomass”. India 2008.
36. **HARVEY DAVID.** “Modern Analytical Chemistry”. Editorial Mac Graw- Hill, Inc, U.S.A. 2000.
37. **HIDALGO CLAUDIA, MIRNA FERNANDEZ, JULIO C. LLOPIZ.** “Estudio de Quitosanos Cubanos derivados de la quitina de la langosta”. Revista Iberoamericana de Polímero. Volumen 10(1), enero de 2009.
38. **HO Y.S., Huang C.T. Y Huang H. W.** “Equilibrium Sorption Isotherm for Metals Ion son Tree fern. Process Biochemistry. 2002.
39. **HO.Y.S. NG. J. C. Y: MCKAY G.** “Kinetic of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. Sep. Purif. Methods”.2000, 29, 189-232.

40. **JAIN MONIKA, KUMAR GARG VINOD.** “Adsorption of hexavalent chromium from aqueous médium onto carbonaceous adsorbent prepared from waste biomass”. India, 2010.
41. **KINNINBURG. D.G.** “General Purpose Isotherms”. Environ. Sci. Technol., 20,895-904.1986
42. **KIRK, R.; OTHMER, D.;** Scott, J.; Standen, A.; Enciclopedia de Tecnología Química, , vol.13, 426. México, 1960.
43. **KUEHL, ROBERT O.** “Diseño de Experimentos”. Editorial. Thomson-Learning. Segunda Edicion. U.S.A. 2000.
44. **KUMAR T., KUMAR BHATTACHARYA A.** “The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. India, 2009.
45. **LAGERGREN S.** “About the Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens”. Handlingar, 24:1–39, 1898.
46. **LAGREGA D, Michael.** Gestion de residuos toxicos, tratamiento, eliminación y recuperación de suelos. Editorial Mc Graw Hill- Interamericana de España.1997.
47. **LANGMUIR, I.** “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”. Journal of American Chemistry Society. 1918.
48. **LANGMUIR. I. J.** Am. Chem. Soc. 40,1361. 1918.
49. **LAZARIDIS N.K.** “Chromium VI removal from Aqueous Solutions by Mg-Al-CO<sub>3</sub> Hidrocalcite: Sorption-Desorption and Equilibrium Studies”. Greece, 2004.
50. **LEVENBERG KENNETH.** "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares". Quarterly of Applied Mathematics 2: 164–168. 1944.
51. **LIZ Z.** “Sorption Kinetics of Hexadecyltrimethylammonium on Natural Clinoptilolite. Langmuir”. 15, 6438-6445. 1999.
52. **LUQUE APAZA ROSALYN VANY, PRADO BOLAÑOS NELCY BOYARKE.** “Evaluación Competitiva del Efecto Bioadsorbente con Quitina y Quitosano para la Remoción de Metales Pesados en Efluentes Mineros en S. M. Cerro Verde S. A. A. A.”. 2006.

53. **MAR ARECO MARIA.** “Zinc Biosorption by Seaweed Illustrated by Zincon Colorimetric Method and the Langmuir Isotherm”. Journal Of Chemical Education.
54. **MARQUARDT DONALD** ("An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters". SIAM Journal on Applied Mathematics 11 (2): 431–441. 1963.
55. **MARTIN LARA M. ANGELES.** “Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados”. Universidad de Granada. 2008.
56. **MENDOZA COLINA EVERT JESÚS.** “Remoción de Pb (II) De Soluciones Mediante Carbón Activado: Experimentos En Lotes”. Universidad Nacional De Colombia - Facultad De Ciencias Químicas Bogotá D.C. Colombia. Enero 2012.
57. **MESFIN YENENEH.** “Study on biosorption of Heavy metals by modified lignocellulosic waste”. Malasia, 2011.
58. **MIRETZKY P., FERNANDEZ A.** “Cr (VI) and (III) removal from aqueous solutions by raw and modified lignocellulosic materials: A review. Mexico, 2010.
59. **NAKBANPOTE WORANAN.** “Cooper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR”. Thailand. 2007.
60. **NETZAHUATL-MUÑOZ A.R., CRISTIANI-URBINA M.C.** “Estudio de la Cinética de la Remoción de Cromo Hexavalente y Cromo Total por la corteza del árbol de Pirul”. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas – México. 2010.
61. **OLIVEIRA WALESKA, FRANCA ADRIANA.** “Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions”. Brazil, 2007.
62. **ORTEGA LETICIA A.** “Validación de Métodos Analíticos”. Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria. España, 2001.
63. **PACHECO LÓPEZ NEITH ARACELY.** “Extracción Biotecnológica de Quitina para la producción de Quitosanos: Caracterización y Aplicación”. Departamento de Biotecnología, UAM-Iztapalapa. México.2010.
64. **PANIGATTI MARIA.C, GRIFFA CARINA, BOGLIONE ROSANA, GENTINETTA FABIANA, CASSINA DAVID.** “Uso de la Escherichia Coli para Biorremediación de efluentes contaminados por Cromo (VI). Universidad Tecnológica Nacional. Santa Fe, Argentina. 2012.

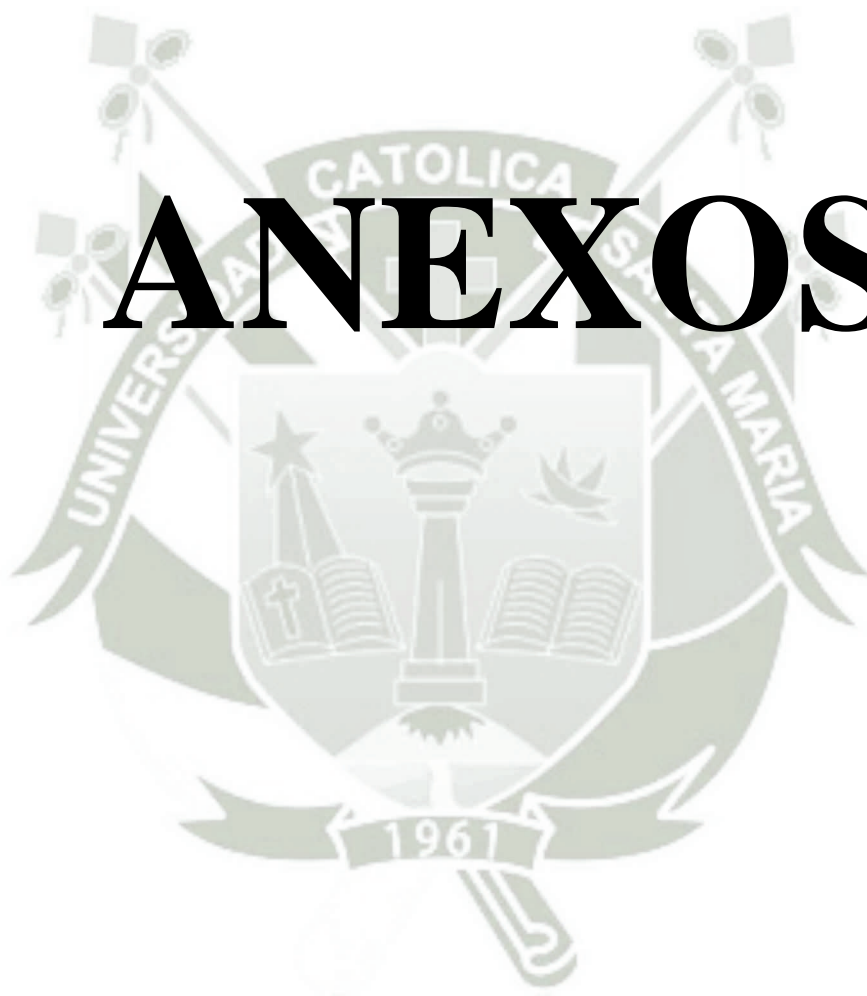
65. **PASTOR DE ABRAN ANA.** “Obtención, Caracterización y Aplicación de Quitina y Quitosano a partir de Desechos de Crustáceos”. 2004.
66. **PAZ ALIAGA IVÁN, MARIANELA CHÁVEZ DE REBISSO, JORGE VELÁSQUEZ SALINAS.** “Efectos Medio Ambientales y Sanitarios de los Desechos del Crustáceo Emerita analoga En La Región Arequipa”.
67. **PAZ ALIAGA IVÁN, MARIANELA CHÁVEZ DE REBISSO, JORGE VELÁSQUEZ SALINAS.** “Elaboración de Quitina y Quitosan a Partir de Exoesqueletos Residuales de Emerita analoga”. Centro de Investigaciones de la Universidad Católica Santa María de Arequipa (CICA).Arequipa-Perú.
68. **PONNUSAMI V, KRITHIKA V.** “Biosorption of Reactive Dye Using acidtreaed Rice Husk: Factorial Design Analysis”. India, 2006.
69. **POSTMA APPELO.** “Diferentes procesos de adsorción representación esquemática del proceso de adsorción”. 1993.
70. **PRASHANTH, K. V. H., AND THARANATHAN, R. N.** “Chitin/chitosan: Modifications and their Unlimited Application Potential an Overview”. Trends in food sciences and technology (18):117-131, 2007.
71. **R. D. KANAMADI & T. V. RAMACHANDRA.** “Biosorption of Iron (III) from Aqueous Solution using the husk of Cicer arientinum. India. Enero. 2006.
72. **RODRIGUEZ CARLOS.** “Estudio de la sensibilidad espectrofotométrica del Cromo III y del Cromo VI”. San Marcos. 2002.
73. **ROJAS FABIOLA, DUFFAU BORIS, GUERRERO ISABEL.** “Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de la Medición: Aspectos Generales Sobre la Validación de Métodos”. Sección Metrología Ambiental y de Alimentos Santiago, Diciembre de 2010.
74. **ROJAS RICARDO,** “Metales pesados en el agua destinado al consumo humano”. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente División de Salud y Ambiente. 2002.
75. **ROMERA E.** “Equilibrios químicos en bioadsorcion” Revista metalúrgica.2007.
76. **ROMERO, CESAR H.** “Estandarización condiciones preliminares para la determinación de cromo en muestras ambientales”. Argentina. 2006.
77. **ROZAS RIQUELME PABLO A.** “Estudio de adsorción para Cr (VI) utilizando Chacay (Ulex Europaeus) con carbón activado cubierto de quitosan. Universidad de los Lagos, Puerto Montt. Abril 2008.

78. **RUTHERFORD, FA. and Austin, PR., (1978).** “Marine chitin properties and Solvents. In: Proceedings of the first Int”. Conference on chitin /chitosan. Muzzarelli RAA., Pariser ER, eds. pp 182-192.
79. **SALOUA BEN DRISS ALAMI.** “Aprovechamiento de Huesos de Aceituna Biosorción de iones metálicos”. Tesis Doctoral Granada. Julio 2010.
80. **SELATNIA A, BOUKAZOU A. KECHID.** “Process Biochem”. 2004
81. **T.S. West.** “The determination of Trace metal in natural waters”. International Union of Pure and Applied Chemistry Analytical Division”. UK. 1998.
82. **TELLES M. JAIRO, CARVAJAL.** “Aspectos toxicológicos relacionados a la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres”. Editorial de la Universidad Nacional de Colombia”. Colombia 2004.
83. **TENORIO RIVAS GERMAN,** “Caracterización de la Biosorción de Cromo con Hueso de Aceituna”. Universidad de Granada. 25 de Octubre de 2006.
84. **TOBAR, FRANCISCA AURA.** El cromo y el medio ambiente. Revista Contaminación Ambiental. Medellín Colombia. 2004.
85. **TSEZOS M. Y VOLESKY B.** “Biosorption of uranium and thorium, Biotechnology and Bioengineering. 1988.
86. **VELÁSQUEZ SALINAS.** “Efectos Medio Ambientales y Sanitarios de los Desechos del Crustáceo Emerita analoga En La Región Arequipa”.
87. **VELÁSQUEZ SALINAS.** “Elaboración de Quitina y Quitosan a Partir de Exoesqueletos Residuales de Emerita analoga”. Centro de Investigaciones de la Universidad Católica Santa María de Arequipa (CICA).Arequipa-Perú.
88. **WAN NGAH W.S., HANAFIAH M.A.K.M.** “Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant waste as adsorbents: A review”. Malasia. 2008.
89. **Waters Analysis** – Determinacion of Hexavalent Chromium in Natural, Drinking, Wastewaters and Wastewaters Treated – Test Method. Mexico. 1981.
90. **WOLBERT DOMINIQUE, WILMER J. DUDAMEL D.** “Modelado no Isotérmico al Equilibrio de Plaguicidas en Fase Acuosa sobre carbón activado”. INCI v.33. enero, 2008.
91. **Y.S. HO Y G. MCKAY.** “Pseudo-second Order Model for Sorption Processes”. Process Biochemistry, 34:451–465. 1999

92. **Y.S. HO, J.C.Y. NG, AND G. MCKAY.** “Kinetics of Pollutant Sorption by biosorbent: Review.2000.29 (2 ,189-232.)
93. **YUH-SHAN HO.** “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions”. Vol. 59, N° 1. 2004.
94. **ZARATE DIAZ,** “Determinación del efecto del Cr (VI) en proteínas en solución” México. 2006.
95. **ZUMRIYE AKSU, UNSAL AEKEL & TULIN KUTSAL.**“J Chem Tech Biotechnol”. 1997.
96. **TEJADA S. KERLY,** “Optimización de la adsorción de Hierro (II) con quitina nativa de Emerita análoga “muy muy”, mediante análisis factorial”. Arequipa, 2014.
97. <http://www.zonadiet.com/nutricion/cromo.htm>



# ANEXOS



**ANEXO N°1**

**TABLA N° 1.1.** Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 15 ppm de cromo (VI).

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.2501	0.2502	0.2507	0.2503	14.9658
2	2	0.1549	0.1548	0.1549	0.1549	8.9886
3	5	0.1400	0.1403	0.1406	0.1403	8.0766
4	10	0.1152	0.1151	0.1153	0.1152	6.5051
5	30	0.0562	0.0563	0.0561	0.0562	2.8112
6	60	0.0451	0.0452	0.0452	0.0452	2.1204
7	120	0.0751	0.0750	0.0747	0.0749	3.9841
8	180	0.0352	0.0352	0.0353	0.0352	1.4985
9	240	0.0184	0.0184	0.0184	0.0184	0.4445

**TABLA N° 1.2.** Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 20 ppm de cromo (VI).

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.3319	0.3241	0.3320	0.32933	19.9119
2	2	0.2180	0.2180	0.2179	0.21797	12.9393
3	5	0.1905	0.1905	0.1905	0.1905	11.2196
4	10	0.1245	0.1246	0.1247	0.1246	7.0937
5	30	0.1023	0.1024	0.1024	0.10237	5.7016
6	60	0.0781	0.0781	0.078	0.07807	4.1802
7	120	0.0452	0.0453	0.0452	0.04523	2.1246
8	180	0.0332	0.0331	0.0332	0.03317	1.3691
9	240	0.0302	0.0303	0.0303	0.03027	1.1875

**TABLA N° 1.3.** Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 25 ppm de cromo (VI.)

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.4156	0.4065	0.4053	0.40913	24.9082
2	2	0.2427	0.2425	0.2425	0.24257	14.4795
3	5	0.2125	0.2124	0.2124	0.21243	12.5929
4	10	0.1792	0.1792	0.1792	0.1792	10.5121
5	30	0.1259	0.1259	0.1259	0.1259	7.1751
6	60	0.1002	0.1003	0.1003	0.10027	5.5702
7	120	0.0875	0.0876	0.0876	0.08757	4.7750
8	180	0.0815	0.0816	0.0816	0.08157	4.3994
9	240	0.0702	0.0704	0.0703	0.07030	3.6940

**TABLA N° 1.4.** Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 30 ppm de cromo (VI.)

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.4894	0.4892	0.4899	0.4895	29.9399
2	2	0.2880	0.2879	0.2877	0.2879	17.3157
3	5	0.2508	0.2508	0.2506	0.2507	14.9908
4	10	0.2066	0.2065	0.2065	0.2065	12.2235
5	30	0.1915	0.1913	0.1914	0.1914	11.2760
6	60	0.187	0.1869	0.1870	0.1870	10.9984
7	120	0.183	0.1831	0.1830	0.1830	10.7521
8	180	0.1164	0.1163	0.1164	0.1164	6.5782
9	240	0.1136	0.1133	0.1135	0.1135	6.3966

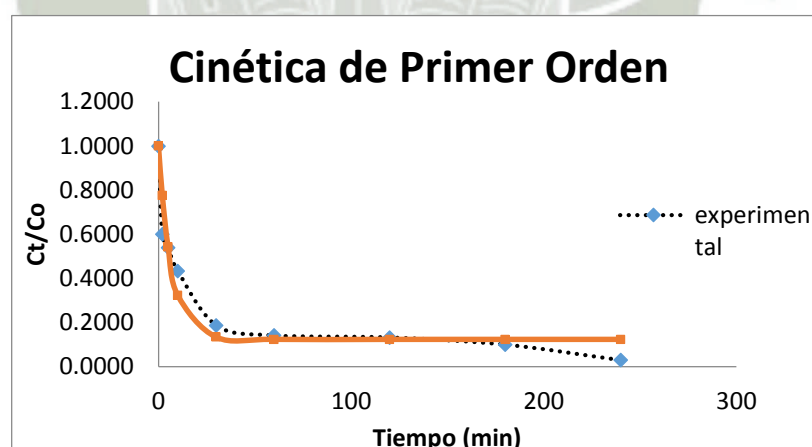
**TABLA N° 1.5.** Absorbancias obtenidas del proceso de adsorción a una concentración de 35 ppm de cromo (VI).

N°	Tiempo (min)	Abs1	Abs2	Abs3	Promedio	[Cr VI] ppm
1	0	0.5675	0.5756	0.5667	0.56993	34.9758
2	2	0.3615	0.3615	0.3613	0.36143	21.9217
3	5	0.3372	0.3360	0.3360	0.3364	20.3544
4	10	0.3238	0.3238	0.3236	0.32373	19.5613
5	30	0.3013	0.3017	0.3017	0.30157	18.1735
6	60	0.2609	0.2606	0.2604	0.26063	15.6107
7	120	0.2300	0.2298	0.2296	0.2298	13.6802
8	180	0.2214	0.2216	0.2218	0.2216	13.1668
9	240	0.2109	0.2109	0.2108	0.21087	12.4948

ANEXO N°2

**TABLA N° 2.1.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 15 ppm.

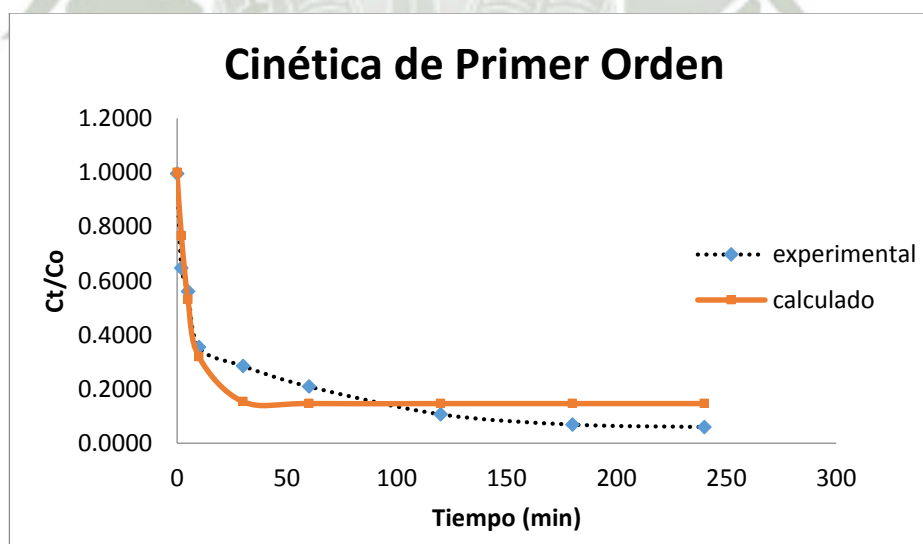
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	Ct/Co (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	14.9658	0.9977	1.000
2	2	8.9886	0.5992	0.775
3	5	8.0766	0.5384	0.542
4	10	6.5051	0.4337	0.323
5	30	2.8112	0.1874	0.134
6	60	2.1204	0.1414	0.124
7	120	1.9826	0.1322	0.124
8	180	1.4985	0.0999	0.124
9	240	0.4445	0.0296	0.124



**FIGURA N°2.1.** Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 15 ppm.

**TABLA N° 2.2.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 20 ppm.

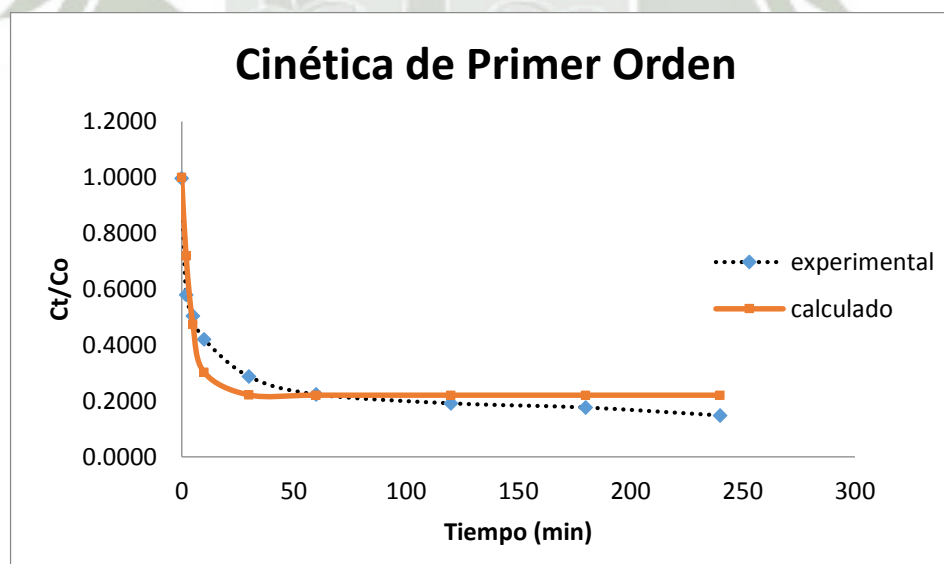
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	19.9119	0.9956	1.0000
2	2	12.9393	0.6470	0.7665
3	5	11.2196	0.5610	0.5304
4	10	7.0937	0.3547	0.3191
5	30	5.7016	0.2851	0.1536
6	60	4.1802	0.2090	0.1465
7	120	2.1246	0.1062	0.1465
8	180	1.3691	0.0685	0.1465
9	240	1.1875	0.0594	0.1465



**FIGURA N°2.2.** Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 20 ppm.

**TABLA N° 2.3.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 25 ppm.

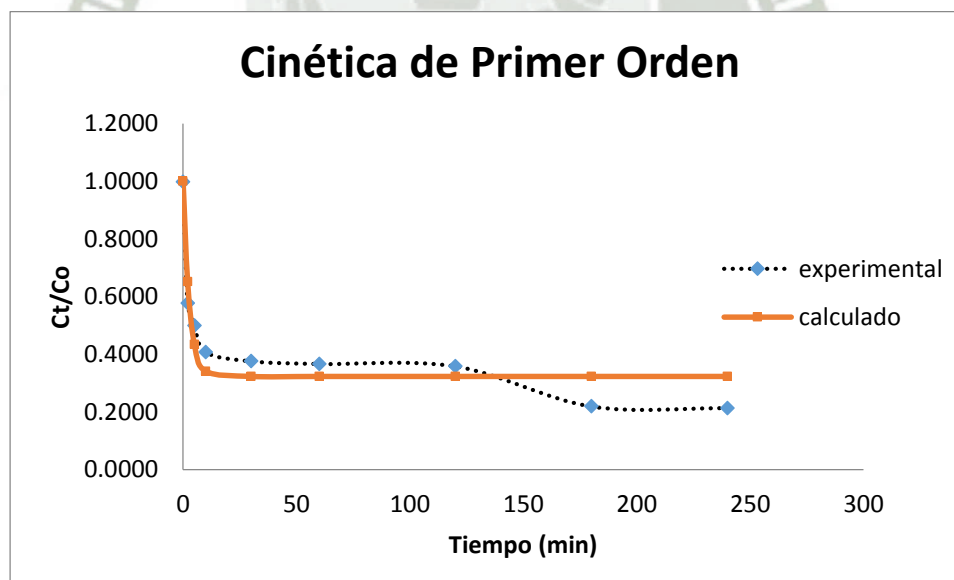
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	24.9082	0.9963	1.0000
2	2	14.4795	0.5792	0.7175
3	5	12.5929	0.5037	0.4334
4	10	10.5121	0.4205	0.3023
5	30	7.1751	0.2870	0.2209
6	60	5.5702	0.2228	0.2199
7	120	4.7750	0.1910	0.2199
8	180	4.3994	0.1760	0.2199
9	240	3.6940	0.1478	0.2199



**FIGURA N°2.3.** Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 25 ppm.

**TABLA N° 2.4.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 30 ppm.

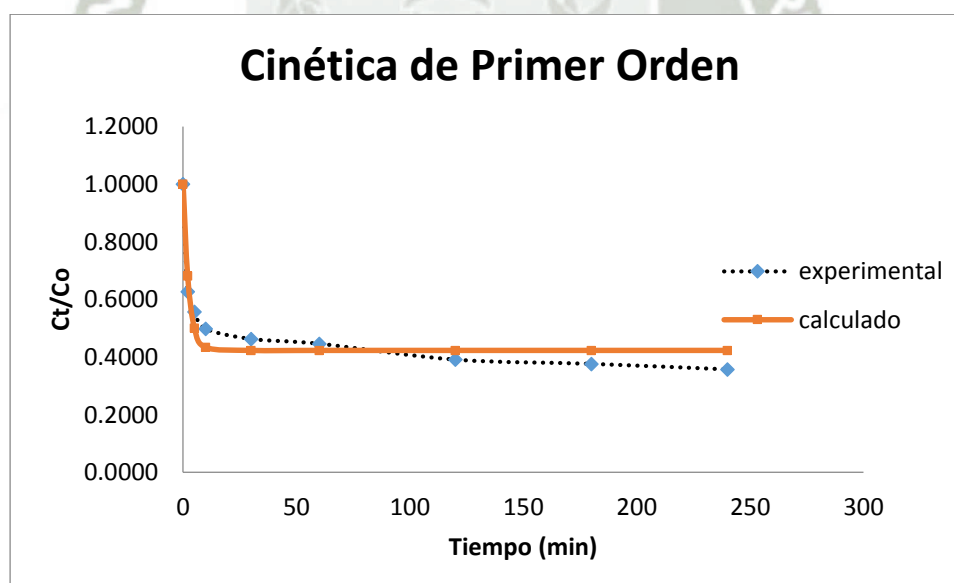
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_0$ (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	29.9399	0.9980	1.0000
2	2	17.3157	0.5772	0.6512
3	5	14.9908	0.4997	0.4338
4	10	12.2235	0.4075	0.3411
5	30	11.2760	0.3759	0.3230
6	60	10.9984	0.3666	0.3230
7	120	10.7521	0.3584	0.3230
8	180	6.5782	0.2193	0.3230
9	240	6.3966	0.2132	0.3230



**FIGURA N° 2.4.** Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 30 ppm.

**TABLA N° 2.5.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de PRIMER ORDEN a una concentración de 35 ppm.

N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 1° (calculado)
1	0	34.9758	0.9993	1.0000
2	2	21.9217	0.6263	0.6815
3	5	19.4799	0.5566	0.5004
4	10	17.4326	0.4981	0.4333
5	30	16.1908	0.4626	0.4229
6	60	15.6107	0.4460	0.4229
7	120	13.6802	0.3909	0.4229
8	180	13.1668	0.3762	0.4229
9	240	12.4948	0.3570	0.4229



**FIGURA N° 2.5.** Cinética de primer orden a una concentración de cromo (VI) de 35 ppm.

ANEXO N°3

**TABLA N° 3.1.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de Cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 15 ppm.

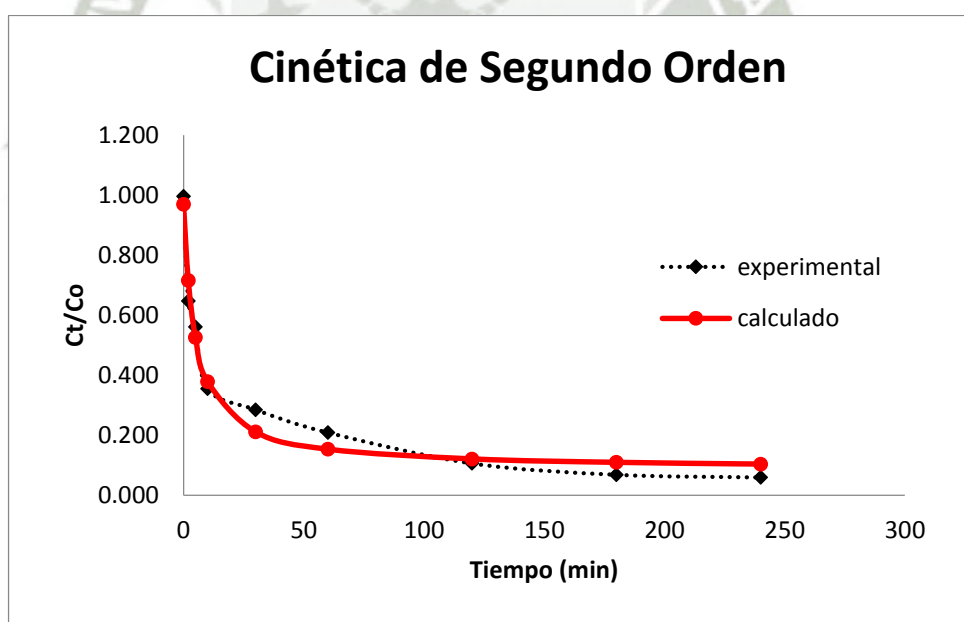
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	14.9658	0.998	0.959
2	2	8.9886	0.599	0.703
3	5	8.0766	0.538	0.512
4	10	6.5051	0.434	0.364
5	30	2.8112	0.187	0.196
6	60	2.1204	0.141	0.138
7	120	1.9826	0.132	0.105
8	180	1.4985	0.100	0.094
9	240	0.4445	0.030	0.088



**FIGURA N° 3.1.** Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 15 ppm.

**TABLA N° 3.2.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 20 ppm.

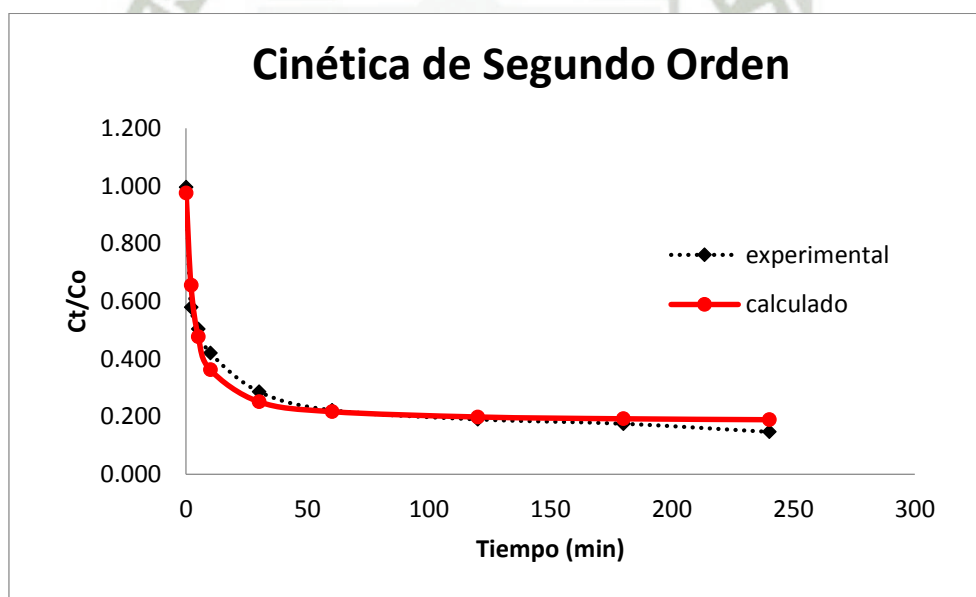
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	19.9119	0.996	0.969
2	2	12.9393	0.647	0.715
3	5	11.2196	0.561	0.526
4	10	7.0937	0.355	0.379
5	30	5.7016	0.285	0.211
6	60	4.1802	0.209	0.153
7	120	2.1246	0.106	0.121
8	180	1.3691	0.068	0.109
9	240	1.1875	0.059	0.104



**FIGURA N° 3.2.** Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 20 ppm.

**TABLA N° 3.3.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 25 ppm.

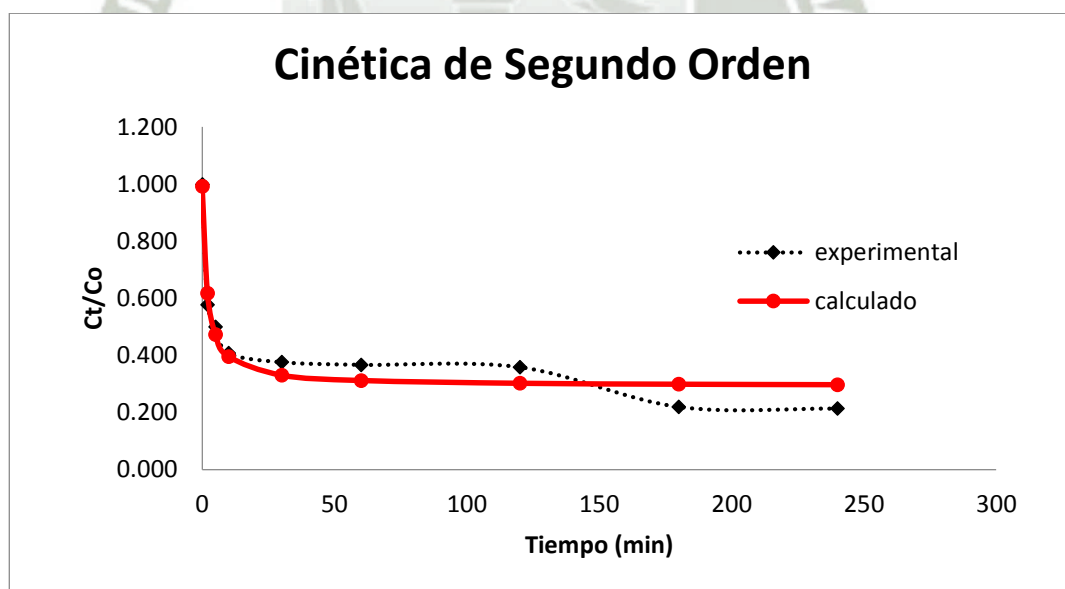
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	24.9082	0.996	0.976
2	2	14.4795	0.579	0.656
3	5	12.5929	0.504	0.477
4	10	10.5121	0.420	0.363
5	30	7.1751	0.287	0.252
6	60	5.5702	0.223	0.218
7	120	4.7750	0.191	0.199
8	180	4.3994	0.176	0.193
9	240	3.6940	0.148	0.190



**FIGURA N° 3.3.** Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 25 ppm.

**TABLA N° 3.4.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 30 ppm.

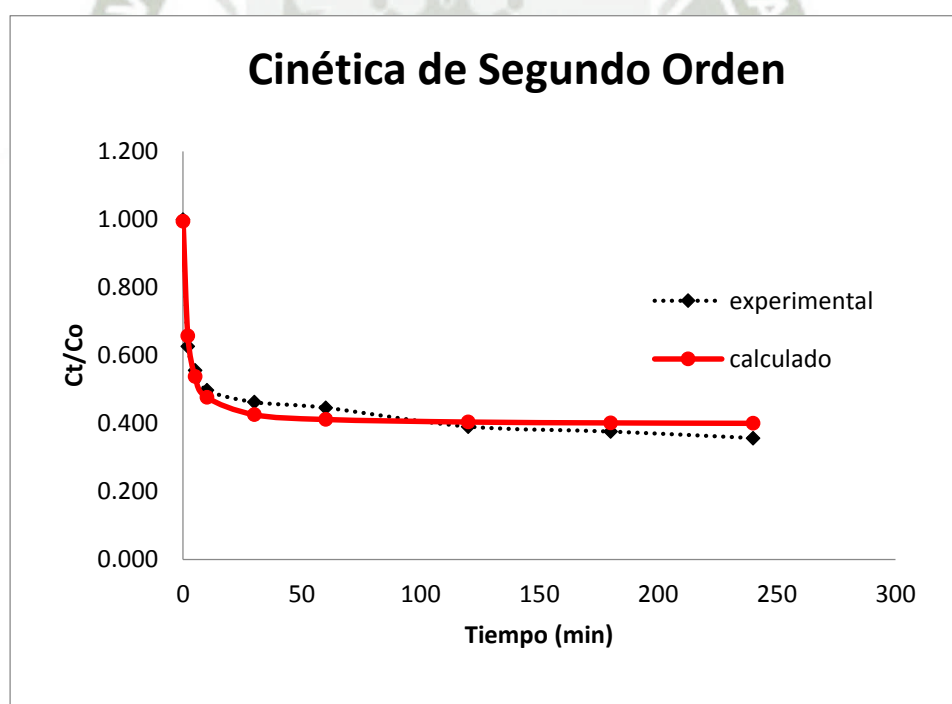
N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_o$ (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	29.9399	0.998	0.992
2	2	17.3157	0.577	0.618
3	5	14.9908	0.500	0.473
4	10	12.2235	0.407	0.396
5	30	11.2760	0.376	0.330
6	60	10.9984	0.367	0.311
7	120	10.7521	0.358	0.302
8	160	6.5782	0.219	0.298
9	240	6.3966	0.213	0.297



**FIGURA N° 3.4.** Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 30 ppm.

**TABLA N° 3.5.** Resultados experimentales y teóricos en el proceso de adsorción de cromo (VI) utilizando el modelamiento matemático de SEGUNDO ORDEN a una concentración de 35 ppm.

N°	Tiempo (min)	[Cr VI] ppm	$C_t/C_0$ (experimental)	Modelo 2° (calculado)
1	0	34.9758	0.999	0.995
2	2	21.9217	0.626	0.657
3	5	19.4799	0.557	0.538
4	10	17.4326	0.498	0.477
5	30	16.1908	0.463	0.426
6	60	15.6107	0.446	0.412
7	120	13.6802	0.391	0.405
8	180	13.1668	0.376	0.402
9	240	12.4948	0.357	0.401



**FIGURA N° 3.5.** Cinética de segundo orden a una concentración de cromo (VI) de 35 ppm.

### ANEXO N°4

**TABLA N° 4.1.** Resultado del porcentaje de adsorción.

A	%	B	%	C	%	D	%	A*B	%	A*C	%	A*D	%	B*C	%				
10	62.11	250	57.97	1	40.10	2	77.99	10	250	70.01	10	1	54.13	10	2	92.46	250	1	48.71
40	39.53	1000	43.66	3	61.54	6	23.64	40	250	45.94	40	1	26.08	40	2	63.53	1000	1	31.49
								10	1000	54.21	10	3	70.10	10	6	31.76	250	3	67.24
								40	1000	33.11	40	3	52.98	40	6	15.53	1000	3	55.84

B*D	%	C*D	%	A*B*C	%	A*B*D	%	A*C*D	%
250 2	85.13	1 2	63.90	10 250 1	64.40	10 250 2	97.93	10 1 2	84.93
1000 2	70.86	3 2	92.08	40 250 1	33.03	40 250 2	72.33	40 1 2	42.88
250 6	30.83	1 6	16.30	10 1000 1	43.85	10 1000 2	87.00	10 3 2	100.0
1000 6	16.46	3 6	30.99	40 1000 1	19.13	40 1000 2	54.73	40 3 2	84.18
				10		10 250 6	42.10	10 1 6	23.33
				40 250 3	75.63				
				10 250 3	58.85	40 250 6	19.55	40 1 6	9.28
				1000 3	64.58	10		10	
						1000 6	21.43	10 3 6	40.20
				40 1000 3	47.10	40 1000 6	11.50	40 3 6	21.78

A: Concentración de cromo (VI), B: Tamaño de Partícula, C: Cantidad del Adsorbente, D: pH.

<b>B*C*D</b>	<b>%</b>
250 1 2	74.08
1000 1 2	53.73
250 3 2	96.18
1000 3 2	88.00
250 1 6	23.35
1000 1 6	9.25
250 3 6	83.30
1000 3 6	23.68

<b>A*B*C*D</b>	<b>%</b>
10 250 1 2	95.80
40 250 1 2	52.30
10 1000 1 2	74.90
40 1000 1 2	33.45
10 250 3 2	100.00
40 250 3 2	92.35
10 1000 3 2	100.00
40 1000 3 2	76.00
10 250 1 6	32.95
40 250 1 6	13.75
10 1000 1 6	13.70
40 1000 1 6	4.80
10 250 3 6	51.25
40 250 3 6	25.35
10 1000 3 6	29.15
40 1000 3 6	18.20

A: Concentración de cromo (VI), B: Tamaño de Partícula, C: Cantidad del Adsorbente, D: pH.

**TABLA N° 4.2.** Eficiencia de la remoción del metal cromo (VI).

<b>A</b>	22.58
<b>B</b>	14.31
<b>C</b>	21.44
<b>D</b>	54.34

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>%</b>
10	250	15.80
	1000	
40	250	12.83
	1000	

<b>B</b>	<b>C</b>	<b>%</b>
250	1	-18.53
	3	
1000	1	-24.35
	3	

<b>A</b>	<b>C</b>	<b>%</b>
10	1	-15.97
	3	
40	1	-26.90
	3	

<b>B</b>	<b>D</b>	<b>%</b>
250	2	54.30
	6	
1000	2	54.40
	6	

<b>A</b>	<b>D</b>	<b>%</b>
10	2	60.70
	6	
40	2	48.00
	6	

<b>C</b>	<b>D</b>	<b>%</b>
1	2	47.60
	6	
3	2	61.09
	6	

A: Concentración de cromo (VI), B: Tamaño de Partícula, C: Cantidad del Adsorbente, D:

ANEXO N°5

Tabla N°5.1. Estándares de calidad ambiental para agua. Categoría 1. Poblacional y Recreacional. <sup>93</sup>

PARÁMETRO	UNIDAD	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable			Aguas superficiales destinadas para recreación	
		A1	A2	A3	B1	B2
		Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado	Contacto Primario	Contacto Secundario
		VALOR	VALOR	VALOR	VALOR	VALOR
<b>FÍSICOS Y QUÍMICOS</b>						
Aceites y grasas (MEH)	mg/L	1	1,00	1,00	Ausencia de película visible	**
Cianuro Libre	mg/L	0,005	0,022	0,022	0,022	0,022
Cianuro Wad	mg/L	0,08	0,08	0,08	0,08	**
Cloruros	mg/L	250	250	250	**	**
Color	Color verdadero escala Pt/Co	15	100	200	sin cambio normal	sin cambio normal
Conductividad	us/cm <sup>18</sup>	1 500	1 600	**	**	**
D.B.O. <sub>5</sub>	mg/L	3	5	10	5	10
D.Q.O.	mg/L	10	20	30	30	50
Dureza	mg/L	500	**	**	**	**
Detergentes (SAAM)	mg/L	0,5	0,5	na	0,5	Ausencia de espuma persistente
Fenoles	mg/L	0,003	0,01	0,1	**	**
Fluoruros	mg/L	1	**	**	**	**
Fósforo Total	mg/L P	0,1	0,15	0,15	**	**
Materiales Flotantes		Ausencia de material flotante	**	**	Ausencia de material flotante	Ausencia de material flotante
Nitratos	mg/L N	10	10	10	10	**
Nitritos	mg/L N	1	1	1	1(5)	**
Nitrógeno amoniacal	mg/L N	1,5	2	3,7	**	**
Olor		Aceptable	**	**	Aceptable	**
Oxígeno Disuelto	mg/L	>= 6	>= 5	>= 4	>= 5	>= 4
pH	Unidad de pH	6,5 – 8,5	5,5 – 9,0	5,5 – 9,0	6-9 (2,5)	**
Sólidos Disueltos Totales	mg/L	1 000	1 000	1 500	**	**
Sulfatos	mg/L	250	**	**	**	**
Sulfuros	mg/L	0,05	**	**	0,05	**
Turbiedad	UNT <sup>19</sup>	5	100	**	100	**
<b>INORGÁNICOS</b>						
Aluminio	mg/L	0,2	0,2	0,2	0,2	**
Antimonio	mg/L	0,006	0,006	0,006	0,006	**
Arsénico	mg/L	0,01	0,01	0,05	0,01	**
Bario	mg/L	0,7	0,7	1	0,7	**
Berilio	mg/L	0,004	0,04	0,04	0,04	**
Boro	mg/L	0,5	0,5	0,75	0,5	**
Cadmio	mg/L	0,003	0,003	0,01	0,01	**
Cobre	mg/L	2	2	2	2	**
Cromo Total	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Cromo VI	mg/L	0,05	0,05	0,05	0,05	**
Hierro	mg/L	0,3	1	1	0,3	**
Manganeso	mg/L	0,1	0,4	0,5	0,1	**
Mercurio	mg/L	0,001	0,002	0,002	0,001	**
Níquel	mg/L	0,02	0,025	0,025	0,02	**
Plata	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	0,05
Plomo	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Selenio	mg/L	0,01	0,05	0,05	0,01	**
Uranio	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Vanadio	mg/L	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Zinc	mg/L	3	5	5	3	**

ANEXO N°6



UNIVERSIDAD CATOLICA DE SANTA MARIA  
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACEUTICAS, BIOQUIMICAS Y BIOTECNOLOGICAS  
LABORATORIO DE ENSAYO Y CONTROL DE CALIDAD



Urb. San José S/N Umacollo CAMPUS UNIVERSITARIO H-204/205 ☎ + 51 54 251210 ANEXO 1166  
✉ laboratoriodeensayo@ucsm.edu.pe 🌐 http://www.ucsm.edu.pe 📄 Apto. 1350  
AREQUIPA - PERU



INFORME DE ENSAYO  
N° DE INFORME: ANA02J15.001916

**Nombre del Cliente** : DERENISSE DAVILA CARAZAS  
**Dirección del Cliente** : URB. PEDRO DIEZ CANSECO Z-7 JLBY R  
**RUC** : NO DECLARA  
**Condición del Muestreado** : POR EL CLIENTE  
**Descripción** : PEPAS DE ACEITUNA  
**Tamaño de muestra** : 296 g  
**Fecha de Recepción** : 02/10/2015  
**Fecha de Inicio del Ensayo** : 02/10/2015  
**Fecha de Emisión de Informe** : 07/10/2015  
**Página** : 1 de 1

I. ANALISIS FISICO – QUIMICO:

ANÁLISIS	RESULTADO
DETERMINACION DE MATERIA VOLATIL (SOLIDOS VOLATILES %) Método gravimétrico adaptado de COVENIN 1647-80 CARBON	93,55
DETERMINACION DE MATERIAL VOLATIL	
DETERMINACION DE HUMEDAD (%) Método gravimétrico	5,09
DETERMINACIÓN DE CENIZA (%) Método gravimétrico adaptado de NTP 209.265.2001	1,36

OBSERVACIONES:

Este documento al ser emitido sin el símbolo de acreditación, no se encuentra dentro del marco de la acreditación otorgada por INACAL -DA

Q.F. Ricardo A. Abril Ramirez  
CQFDA 00624  
JEFE DE LABORATORIO LECC



Los resultados emitidos en el presente informe se relacionan únicamente a las muestras ensayadas. Este documento no debe ser reproducido, sin autorización escrita del Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y FORMALES  
Unidad de Producción de Bienes y Prestación de Servicios  
Laboratorio SERVILAB



## INFORME DE ENSAYO


N° DE REPORTE: 15615-15

DETERMINACIÓN DE :					
Carbon	%	56,96			
OBSERVACIONES:					

METODO DE ENSAYO	
DETERMINACIÓN	METODO DE ENSAYO APLICADO NORMA /REFERENCIA / NOMBRE
Carbono	Método Walkley Black

Emitido en Arequipa (Perú), el 07 de Octubre del 2015

PAGINA 2 DE 2

  
p. MSc. Adriana Larrea Valdivia  
Jefe de Laboratorio  
RCQP - 479



  
Lic. Fredy Valdivia Peña  
Químico Responsable  
RCQP - 842

SERVILAB  
SERVICIOS QUÍMICOS EN GENERAL  
Pabellón MARIANO E. DE RIVERO Y USTARIZ (QUÍMICA)  
Av. Independencia s/n · Ciudad Universitaria · Laboratorio 108 (Primer Piso)  
Teléfono:(054) 220360 e-mail: upbs.servilab@hotmail.com  
Arequipa - Perú

## ANEXO N°7

### Efectos estimados para % Remoción

<i>Efecto</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error Estd.</i>	<i>V.I.F.</i>
promedio	50.8094	1.20356	
A:Concentración	-22.5688	2.40711	1.0
B:Tamaño	-14.3312	2.40711	1.0
C:Cantidad	21.4188	2.40711	1.0
D:pH	-54.3688	2.40711	1.0
AB	1.50625	2.40711	1.0
AC	5.48125	2.40711	1.0
AD	6.36875	2.40711	1.0
BC	2.89375	2.40711	1.0
BD	-0.06875	2.40711	1.0
CD	-6.76875	2.40711	1.0

Errores estándar basados en el error total con 21 g.l.

### Resultados Estimados para % Remoción

	<i>Observados</i>	<i>Ajustados</i>	<i>Inferior 95.0%</i>	<i>Superior 95.0%</i>
<i>Fila</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores</i>	<i>para Media</i>	<i>para Media</i>
1	95.3	95.8844	91.7552	100.014
2	51.4	52.3344	48.2052	56.4635
3	73.2	73.9656	69.8365	78.0948
4	32.5	33.4156	29.2865	37.5448
5	100.0	100.034	95.9052	104.164
6	91.8	92.3844	88.2552	96.5135
7	100.0	99.9656	95.8365	104.095
8	75.2	75.9656	71.8365	80.0948
9	29.8	32.9156	28.7865	37.0448
10	13.2	13.7156	9.58646	17.8448
11	9.0	13.7344	9.60521	17.8635
12	3.0	4.83437	0.705205	8.96354
13	46.5	51.2156	47.0865	55.3448
14	23.9	25.3156	21.1865	29.4448
15	26.9	29.0344	24.9052	33.1635
16	17.1	18.2344	14.1052	22.3635
17	96.4	95.8844	91.7552	100.014
18	53.2	52.3344	48.2052	56.4635
19	74.8	73.9656	69.8365	78.0948
20	34.4	33.4156	29.2865	37.5448
21	100.0	100.034	95.9052	104.164
22	92.9	92.3844	88.2552	96.5135
23	100.0	99.9656	95.8365	104.095
24	76.8	75.9656	71.8365	80.0948
25	36.1	32.9156	28.7865	37.0448
26	14.3	13.7156	9.58646	17.8448
27	18.4	13.7344	9.60521	17.8635
28	6.6	4.83437	0.705205	8.96354
29	56.0	51.2156	47.0865	55.3448
30	26.8	25.3156	21.1865	29.4448
31	31.1	29.0344	24.9052	33.1635
32	19.3	18.2344	14.1052	22.3635

ANEXO N°8

