

Evaluación de la Capacidad de Remoción de Residuos Agroindustriales en Aguas
Contaminadas con Cromo

Aldair Vergel Rangel, Mariana Guerrero Becerra

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Químico

Director

Luz Marina Ballesteros Rueda
Ingeniera Química, Ph.D.

Codirector

Hernando Guerrero Amaya
Ingeniero Químico, Ph.D.

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A Dios por regalarme sabiduría y fortaleza para culminar esta etapa de mi vida.

A mis padres Sandra Cecilia Becerra Carreño y Luis Fernando Guerrero Reina por su apoyo incondicional, cuidado, consejos, paciencia y esfuerzo.

A mi abuela Aurelina Reina por su amor y apoyo.

A mi novio Edgar Andrés Ortiz Claros por enseñarme a tener calma ante los obstáculos, por su apoyo incondicional, palabra de aliento, sabiduría y conocimiento compartido.

A mi familia especialmente a mis tíos Carmen Cecilia Becerra Pereira, Gilberto Ortega, Javier Ricardo Becerra Carreño y mi abuela Noema Carreño por ser mis segundos padres, a mi prima Mayra Angélica Ortega Becerra por siempre sacarme una sonrisa.

A mis amigos especialmente a Leidy Johana Solís Gonzales y Evelyn Julieth Calderón Florez por estar incondicionalmente en cada momento.

A la Universidad Industrial de Santander por la formación académica y las oportunidades que me brindo.

Mariana Guerrero Becerra

A Dios en primer lugar, por ser mi maestro, guía, apoyo y fortaleza todos los días de mi vida; porque ha puesto en mi camino las personas y oportunidades correctas a su tiempo enseñándome a ser valiente, humilde, paciente y amoroso, gracias PAPÁ, porque yo sólo sé que yo soy tu hijo y tú eres mi padre y mi padre me ama.

A mis padres especialmente a mi hermosa madre la mujer que más amo, la maestra que me inspira todos los días de mi vida, una mujer maravillosa que me ha enseñado a soñar y a no rendirme. Mamá este logro es más tuyo que mío, eres mi superhéroe porque me has enseñado a vivir una vida que ha valido la pena vivir y si Dios y tú me lo permiten yo siempre voy a estar a tu servicio; sin lugar a duda siempre voy a quedarme corto en mis palabras para agradecerte por todo lo que haces por mí, sin embargo, si tuviera q elegir, te elegiría a ti, de nuevo a ti porque tan solo esos momentos son los que guardo dentro de mí. Papá sabes, he aprendido tanto de ti que solamente me resta decirte que te amo y agradezco a Dios por haberme regalado un gran padre.

A mi hermana, vida de mi vida porque, aunque han sido jornadas extensas y de gran aprendizaje, tú siempre has estado para mí de forma incondicional y no ha importado la distancia siempre he sentido tu abrazo cálido y tu amor infinito, así como cuando éramos niños, te amo mujer.

A mi hermano gracias por inspirarme a seguir tus pasos, eres un hombre extraordinario y sabio, Dios te siga instruyendo y guiando en cada paso que des, sabes que yo siempre voy a estar a tu servicio, te amo.

A mis escuderas, las princesas de mi casa, gracias por apoyarme y amarme tal cual soy, que afortunado soy de tenerlas conmigo, las amo con todo mi ser.

A los seres humanos que iniciaron esta hermosa travesía a mi lado, especialmente a los que han tocado mi corazón de manera especial y hoy en día hacen parte de mi familia: Mi Mocosita, Teresa, Linda, Valentina, Evelyn, Leidy, Iván, Karen, Nathalia, Andrés A; gracias por ser ramas de este árbol que hoy da sus primeros frutos.

A mi familia y amigos, ellos han sido el pilar para la construcción de este ser humano perfectamente imperfecto, gracias porque este logro es fruto de todo el amor que ustedes me han dado.

Aldair Vergel Rangel

Agradecimientos

En primer lugar, le agradecemos a Dios porque día a día nos regala un soplo de vida y nos envuelve con todo su amor y misericordia, porque nos ha dado la sabiduría, paciencia y pasión para llevar a cabo todos nuestros estudios, por colocar siempre las oportunidades y personas adecuadas en cada instante de nuestro trasegar; a nuestros directores de proyecto de grado, la profesora **Luz Marina Ballesteros Rueda** y el profesor **Hernando Guerrero Amaya** por la confianza, el apoyo, las recomendaciones y el tiempo dedicado a la consecución exitosa de este proyecto, a el **Dr. Donald Fabio Mercado Castro** por asesorarnos, guiarnos, corregirnos y enseñarnos acerca del arte de la investigación de manera incondicional; por inspirarnos a seguir trabajando con esfuerzo, dedicación y constancia en lo que nos apasiona.

Al centro de investigaciones en catálisis (**CICAT**) y a todos sus integrantes por acogernos como parte de ellos y por apoyarnos con sus conocimientos y consejos.

A los profesores Joaquín, Wilson y Eduardo y al Ing. Guillermo por acogernos en sus respectivos espacios de trabajo para enseñarnos sobre el arte de la investigación, siempre estando prestos a apoyarnos frente a cualquier inquietud o dificultad.

A la Universidad Industrial de Santander (**UIS**) y a toda su planta que de alguna manera influyen en la formación de profesionales integrales para el país.

A nuestras familias por su apoyo incondicional, su amor y acompañamiento durante todos estos años que de alguna manera han servido para unirnos más.

A nuestros amigos en especial a las personas con las cuales empezamos esta maravillosa travesía, gracias porque todo ha valido la pena y al final nos queda que lo más importante es tener claro el objetivo porque lo demás vendrá por añadidura.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	16
1. Objetivos	22
1.1. Objetivo General	22
1.2. Objetivos Específicos	22
2. Metodología	22
2.1. Influencia del pH en el proceso de adsorción de cromo para cada uno de los residuos seleccionados	23
2.1.1. Caracterización de los residuos agroindustriales	25
2.1.2. Cinética de adsorción	27
2.1.3. Isotermas de adsorción	28
2.2. Análisis de la influencia en la relación entre la cantidad de lignina y celulosa en los diferentes residuos seleccionados sobre el proceso de remoción de cromo.	29
2.3 Determinación de los parámetros termodinámicos en modo batch del proceso de adsorción de cromo	29
2.3.1 Evaluación de la operación del sistema en modo continuo	31
3. Análisis y discusión de resultados	31
3.1 Influencia del pH en el proceso de adsorción de cromo para cada uno de los residuos seleccionados	31
3.2 Análisis de la influencia en la relación entre la cantidad de lignina y celulosa en los diferentes residuos seleccionados sobre el proceso de remoción de cromo	42
3.3 Determinación de los parámetros termodinámicos en modo batch del proceso de adsorción de cromo	45
4. Conclusiones	48
Referencias Bibliográficas	49
Apendice	58

Lista de Tablas

Tabla 1. Parámetros del modelo de isothermas de Langmuir para la adsorción de Cr^{+6} en desechos agroindustriales	40
Tabla 2. Contenido de los compuestos lignocelulósicos de los residuos agroindustriales.	43
Tabla 3. Relación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los residuos a pH 5,5 y sus respectivas cantidades máxicas expresadas en gramos.	44
Tabla 4. Parámetros termodinámicos del proceso de remoción de Cr^{+6} en los residuos agroindustriales de RM y BC.....	45
Tabla 5. Comparación de las capacidades máxicas de adsorción (q_{max}) de Cr^{+6} en BC y RM en modo continuo y batch.....	47

Lista de Figuras

Figura 1. Estructura química de la celulosa	21
Figura 2. Estructura química de la lignina.....	21
Figura 3. Esquema metodológico del proyecto de investigación	26
Figura 4. Movilidad electroforética de los residuos agroindustriales en función del pH de la solución	32
Figura 5. Espectros FTIR de los residuos agroindustriales antes de la adsorción de cromo	33
Figura 6. Curva de calibración del cromo (Cr^{6+}).....	36
Figura 7. Cinética de adsorción de cromo en residuos agroindustriales A) Pseudo-Primer orden B) Pseudo-Segundo orden	37
Figura 8. Curvas de la cinética de adsorción de Cr^{+6} en los residuos agroindustriales.....	38
Figura 9. Isotermas de adsorción de Cr^{+6} sobre residuos agroindustriales ajustadas al modelo de Langmuir a 30°C a un A) pH 0,5 y un B) pH 5,5.....	39
Figura 10. Relación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los residuos a pH 5,5 y la constante electroforética	42
Figura 11. A) Cinética de adsorción de Cr^{+6} sobre Borra de Café en modo continuo. $[\text{Cr}^{+6}]_0 = 20,8$ ppm, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,5$, $Q = 5,6$ mL/min. B) Cinética de adsorción de Cr^{+6} sobre Residuos de Mora en modo continuo. $[\text{Cr}^{+6}]_0 = 14,5$ ppm, $T = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,5$	46

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Toxicidad del Cr^{+6} : captación, reducción y daño al adn.....	58
Apéndice B. Isoterma de adsorción de nitrógeno	59
Apéndice C. Factores que afectan en proceso de adsorción	63
Apéndice D. Metodología para determinar el porcentaje de celulosa y lignina de residuos lignocelulósicos.....	71
Apéndice E. Remoción de compuestos hidrosolubles de los residuos agroindustriales a través de lavados sucesivos	74
Apéndice F. Espectros de absorción del Cr^{+6} a complejo con 1,5-difenilcarbazida a diferentes concentraciones (1-12 ppm).....	75
Apéndice G. Cinéticas de adsorción de los residuos con sus respectivas desviaciones estándar .	76
Apéndice H. Termodinámica de los residuos agroindustriales a las diferentes temperaturas de estudio.....	77

Resumen

Título: Evaluación de la Capacidad de Remoción de Residuos Agroindustriales En Aguas Contaminadas Con Cromo*

Autores: Aldair Vergel Rangel, Mariana Guerrero Becerra†

Palabras Clave: Adsorción, Cromo, Residuos de Mora, Borra de Café, Ectodermis del Nopal, Semillas de Aguacate, Cascara de Maracuyá, Lignina, Celulosa.

Descripción

Con el fin de evaluar la capacidad de remoción de residuos agroindustriales en aguas contaminadas con cromo, se seleccionaron 5 residuos y se tuvo como criterio de selección que estos abarcaran un rango amplio de relación porcentual entre la celulosa y la lignina según lo reportado en la literatura, estos fueron: RM, BC, EN, SA y CM. Todas las muestras fueron caracterizadas por fisisorción de N₂, FTIR y se les determinó el % de celulosa y lignina según las normas técnicas ASTM D1106-96 y TAPPI 213 respectivamente. El proceso de adsorción se realizó en modo batch, posteriormente a los dos mejores residuos se les determinó los parámetros termodinámicos y se realizó el proceso en modo continuo.

Se confirmó que el proceso de adsorción de cromo es más eficiente a pH ácidos debido a que las microespecies de cromo hexavalente en solución son de carga negativa y estas microespecies varían dependiendo del pH de la solución. Se estableció que el PCZ de todos los residuos está por debajo de valores de pH < 2. La relación lignina/celulosa más favorable fue la de los residuos que presentaron relaciones másicas cercanas a 1:1, las cuales presentaron $q_{\max}$ más altos, a su vez el $q_{\max}$ presentó una relación proporcional a la movilidad electroforética. Se concluyó que los dos mejores residuos para la remoción de cromo a pH 5,5 son los RM y BC con $q_{\max}$ de $10,6 \pm 5,9$ mgg⁻¹ y $9,7 \pm 3,0$ mgg⁻¹ respectivamente. Adicionalmente se determinó que el proceso de adsorción es endotérmico, espontáneo y entrópico.

* Trabajo de grado

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de investigaciones en catálisis. Directora: Luz Marina Ballesteros Rueda, Ingeniera Química, MSc., Ph.D. Codirector: Hernando Guerrero Amaya, Ingeniero Químico, Ph.D.

Abstract

Title: Evaluation of Removal Capacity of Agroindustrial Waste in Water Contaminated with Chromium*

Authors: Aldair Vergel Rangel, Mariana Guerrero Becerra[†]

Key Words: Adsorption, Chromium, Blackberry Waste, Coffee Grounds, Nopal Ectodermis, Avocado Seeds, Passion Fruit Shell, Lignin, Cellulose.

Description

In order to investigate the relation between agroindustrial waste composition and their removal capacity chromium from water contaminated, 5 waste were selected that were easily obtained in Santander-Colombia with different relation between the percentage of lignin and cellulose as reported in literature, these were: blackberry residues (BR), coffee beans (CB), nopal ectodermis (NE), avocado seeds (AS) and passion fruit shells (PFS). All the samples were characterized by N₂ physisorption, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the percentage of lignin and cellulose according to technical standards ASTM D1106-96 through the Klason or quantitative acid hydrolysis method carried out in two stages and TAPPI 213 through the sulphite method, respectively. The adsorption process was carried out in batch mode, then the two best residues were determined thermodynamic parameters and the process was carried out in continuous mode.

The process of adsorption it's more efficient at acid pH because the species of hexavalent chromium are negatively charged, and this species vary depending on the pH of the solution. ZCP of all waste is bellow of pH<2. The best lignin / cellulose ratio was the waste that had mass ratios close to 1:1, which showed higher q_{max} ; in turn, q_{max} presented a proportional relationship to electrophoretic mobility. It was concluded that the two best waste were the BR and CB with the q_{max} of 10.6 ± 5.9 mgg-1 and 9.7 ± 3.0 mgg-1 respectively. Additionally, it was determined that the process is endothermic, spontaneous and entropic.

* Undergraduate Project

[†] Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Catalysis Research Center. Director: Luz Marina Ballesteros Rueda, Chemical Engineer, M.Sc., Ph.D. Co-director: Hernando Guerrero Amaya, Chemical Engineer, Ph.D

Introducción

La contaminación del agua es una de las problemáticas ambientales que más preocupación genera en la actualidad (Farfán, 2017; Vera, 2018); de acuerdo con el estudio nacional del agua 2014 presentado por el IDEAM, cerca de 918670 ton/año de sustancias químicas son vertidas en las subzonas hídricas que alimentan al río Magdalena en Colombia (IDEAM, 2015). Dentro de los contaminantes que generan mayor impacto están los metales pesados, debido a su alta estabilidad en condiciones ambientales y además algunos presentan alta toxicidad, en el caso de los seres humanos la exposición a estos puede generar enfermedades tales como: cáncer nasal o de pulmón, daños en las membranas nasales, perforación del tabique, asma, dermatitis, mutaciones e incluso daños en el hígado o los riñones, etc. (Molina et al., 2010). Entre éstos metales, el cromo (Cr) es de alto interés en el contexto nacional, con un índice de contaminación para el año 2016 máximo de 86,80 mg/kg de sedimentos superficiales en el río Bogotá y mínimo de 6 mg/kg sobre el río Cauca (IDEAM, 2018). Las concentraciones de Cr se derivan principalmente de la industria minera del carbón y el petróleo que por medio de las precipitaciones llegan a los ríos, (ATSDR, 2012) o de la industria manufacturera especialmente la industria del curtido (Herrera et al., 2013; Molina et al., 2010), siendo esta última fuente la de menor control frente a sus vertimientos, lo cual es reafirmado con los resultados expuestos por el IDEAM en el estudio nacional del agua 2018, donde se evidencia que el río Bogotá es la cuenca hidrográfica del país con mayor índice de contaminación con cromo, debido a la presencia de 484 empresas de curtido (curtiembres) en su ribera (Vera, 2018). El proceso productivo de la industria del curtido consiste en la transformación de pieles de animales en cuero, mediante la formación de complejos metálicos tipo quelatos para la estabilización de las fibras de colágeno de la piel del animal. Este proceso se lleva a cabo con el

fin de evitar la descomposición y facilitar el uso para la fabricación de productos de calzado, marroquinería, talabartería, tapizados, entre otros.

El proceso del curtido de cuero colombiano se puede clasificar en cuatro etapas diferentes; en la primera etapa o Ribera, en la cual la piel se prepara para ser curtida (sea fresca o salada), se limpia y acondiciona, hasta que es dividida en dos capas (flor y carnaza), en la segunda etapa o Curtido se preparan las pieles para ser transformadas en materiales resistentes a la putrefacción por medio de agentes curtientes que se fijan en las fibras de colágeno, estabilizándolas a través de uniones intercruzadas, es decir, enlaces químicos entre fibras. Las moléculas de los agentes curtientes deben ser capaces no solamente de enlazarse con uno de los grupos funcionales de la proteína de la piel, sino que por lo menos a dos de ellos que pertenezcan a distintas cadenas para dar formación a una estructura intercruzada. De acuerdo con el tipo de agente se puede pensar en enlaces electrovalentes, covalentes, coordinados, puentes de hidrógeno, por uniones bipolares, etc. (Huamaní, 2011). La mayoría de las empresas utilizan las sales metálicas como agentes curtientes, especialmente las sales de cromo. Este metal y el colágeno forman varios tipos de enlace. Sin embargo, la gran estabilidad térmica proporcionada por la curtición con cromo a la estructura del colágeno es debida a la formación de enlaces de coordinación de los átomos de cromo con los grupos carboxílicos ionizados de cadenas laterales proteicas (Morera, 2000). Por último, se encuentran las etapas de acabado en húmedo en la cual se le confiere las características de suavidad, color y tacto que son requeridas para cada tipo de cuero, de acuerdo con los requisitos del producto final y de acabado en seco donde se le otorga al cuero el aspecto final de color y brillo, permitiendo controlar posibles imperfecciones del producto (SDA Bogotá, 2015). Sin embargo, la piel solo adsorbe un promedio entre el 60% a 80% del cromo aplicado. En consecuencia, un promedio de entre 20% a 40% de este metal es descargado como un efluente

industrial, causando serios impactos ambientales y desventajas económicas para los curtidores porque el cromo no puede recircularse al proceso e incluso es persistente en los lodos de las depuradoras luego de tratar el agua por métodos biológicos (Chávez Porras, 2010). Otra desventaja del proceso de curtido con cromo es el consumo excesivo de agua que en países en vía de desarrollo llega a alcanzar valores de 100 m³ de agua/ton de piel bruta salada procesada (SDA Bogotá, 2015) y aproximadamente entre 1-2 toneladas de agua cargada de cromo durante la producción de 1 tonelada de cuero tipo *wet-blue* (Manfred et al., 2012). A nivel de Colombia, aunque el nivel máximo de concentración de cromo permitido para el agua potable es de 0,05 mg/L, (Edition, 2011) actualmente las aguas residuales provenientes de las industrias curtidoras son vertidas con concentraciones de cromo entre 2000 y 8000 mg/L, contaminando el suelo y las aguas, afectando la vida acuática de los ríos que reciben cada día aproximadamente entre 200 y 430 kg de cromo (Posada, C. C., y Cuadros, 2010).

La problemática medioambiental que plantea el cromo residual ha propiciado el desarrollo de líneas de investigación en nuevos sistemas de curtición que se centren en la optimización del proceso de curtido con cromo tradicional (Manfred et al., 2012) o en muchos casos en curticiones alternativas a las sales de cromo, es decir, al uso de agentes curtientes eco-ambientales (Zengin et al., 2012). Sin embargo, estas líneas de investigación han dejado de lado el tratamiento de los efluentes contaminados con este metal por lo que en el peor de los casos siguen siendo vertidos sin ningún control sobre las fuentes hídricas. El cromo puede encontrarse como Cr⁶⁺ o Cr³⁺, siendo este último más estable y mucho menos tóxico, ya que se comporta como un elemento esencial para la vida al intervenir en procesos bioquímicos y fisiológicos indispensables, mientras que el cromo hexavalente se comporta como un elemento no esencial altamente tóxico para la salud de los seres vivos. Según la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC), el Cr⁶⁺

y sus compuestos se clasifican en el Grupo I, sustancias cancerígenas (Córdova, 2014). El Cr^{6+} en solución está en forma de iones dependiendo del pH, en soluciones fuertemente ácidas ($\text{pH} < 2$) la especie predominante es el anión HCrO_4^- mientras que para soluciones cuyo pH varía entre 2 y 5 predomina el oxianión ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (Barnhart, 1997; Wu, 2010), siendo ambos mutagénicos en sistemas celulares de mamíferos y bacterias; esto debido a la diferencia de estados de oxidación que se explica con el modelo de ingestión-reducción, donde el cromo en estado hexavalente se reduce al estado trivalente. El cromo trivalente es fácilmente hidrolizable a pH neutro y extremadamente insoluble; por tales motivos, el transporte del Cr^{3+} en células es lento a menos que esté presente como un complejo específico. No obstante, los iones cromato cruzan fácilmente la membrana celular y entran a la célula. Debido a su alto poder oxidante, los iones se reducen dentro de los organelos debido a la capacidad reductora de compuestos como: el ácido sulfhídrico, el azufre, el sulfuro de hierro, el amonio y el nitrito. Por tanto, el Cr^{+3} se une a moléculas pequeñas, proteínas y ADN, dañando estos componentes celulares (Sala, 1995). Ver ficha de toxicidad en

Apéndice A

Los métodos más comunes empleados para la remoción del cromo en solución, incluyen la reducción de Cr^{6+} a Cr^{3+} , el cual presenta un potencial de reducción de +1,33 V a condiciones normales y posterior precipitación química como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Leyva et al., 1994), intercambio iónico sobre resinas (Leyva, R., Guerrero, R., Fuentes, L. & Mendoza, 2000), ósmosis inversa y adsorción sobre carbón activado (Mohan, Singh, & Singh, 2005). La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas disueltos son retenidos en una superficie, este es un método eficaz para remover cromo, siendo el carbón activado uno de los materiales adsorbentes más utilizados para tal fin. Sin embargo, debido al alto costo de este material, se ha investigado la posibilidad de utilizar diferentes residuos industriales como adsorbentes: carbón activado desarrollado a partir de

residuos de fertilizantes (Srivastava, Gupta, & Mohan, 1996), algas verdes filamentosas *Spirogyra* (Gupta, Shrivastava, & Jain, 2001), ceniza de bagazo de caña de azúcar (Gupta & Ali, 2004), cascarilla de arroz y sus derivados (Rios, Rodríguez, Salinas, & Vargas, 2012) y residuos del cultivo de café (Lagos, 2016). En la actualidad se estudia la eficiencia en la clarificación y remoción de agentes contaminantes de las aguas residuales utilizando el coagulante de nopal; el cual es el mucilago pulverizado obtenido de las pencas de la planta *Opuntia Ficus Indica* siendo esta originaria de las regiones áridas y semiáridas de México (Contreras Lozano et al., 2015). Los residuos agroindustriales están compuestos por celulosa, la cual es un carbohidrato natural rico en oxígeno (polisacárido) que consiste en unidades de anhidroglucosa unidas por enlaces β -1,4-O-glucosídicos para formar una cadena molecular lineal (Klemm, Heublein, Fink, & Bohn, 2005) (ver **Figura 1**) y por lignina que es un copolímero derivado principalmente de tres unidades fenilpropano-monoméricas (monolignoles) básicas: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (ver **Figura 2**) (Gellerstedt & Henriksson, 2008). Estos compuestos tienen una estructura con alto contenido de oxígeno (éter e hidroxilo) (He, Kunitake, & Nakao, 2003) y otros grupos funcionales capaces de interactuar ya sea por afinidad electrónica o por intercambio iónico con sustancias dispersas en el medio como podrían ser los iones de cromo.

En los últimos años se ha diversificado el uso de biomasa muerta (biosorbentes) como cáscaras de coco, piñas de pino, residuos de café, cascarilla de arroz, cascarilla de moringa oleífera, etc. Gracias a la utilización de este tipo de residuos agroindustriales se ha planteado que algunos grupos funcionales presentes en la estructura de la celulosa y la lignina podrían ser los responsables de adsorber el contaminante hacia la superficie del adsorbente tal y como lo explican *Abdolali et al., 2014*) y *Sud, Mahajan, & Kaur, 2008*.

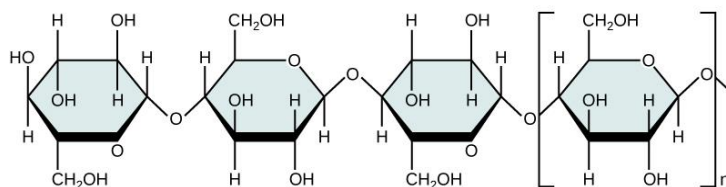


Figura 1. Estructura química de la celulosa. Adaptado de Biology 2nd Edition. Rye et al., OpenStax College., (2013).

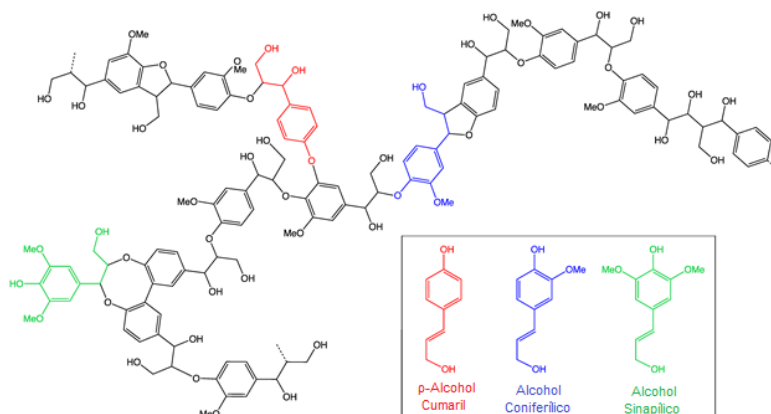


Figura 2. Estructura química de la lignina. Adaptado de Gellerstedt & Henriksson, (2008)

No obstante, en estas investigaciones solamente se han remitido a señalar si el contaminante es adsorbido sobre el biosorbente y qué tan eficiente es el proceso sin intentar explicar si existe una relación entre el porcentaje de la lignina o celulosa con la capacidad de adsorción de cromo sobre residuos agroindustriales tal y como lo discrimina *Xue et al., 2018* para el caso del colorante textil Reactivo Azul 19 (RB-19). Por tanto, el presente estudio pretende evaluar la capacidad de remoción de cromo presente en cuerpos de agua con residuos agroindustriales. Para tal fin, se seleccionaron 5 residuos agroindustriales: los residuos provenientes del cultivo de la mora (RM), la cáscara de maracuyá (CM), la semilla del aguacate (SA), la ectodermis del nopal (*Opuntia Ficus Indica*) (EN) y la borra de café (BC) que permitieran abarcar un rango amplio de la relación porcentual entre la celulosa y la lignina; lo cual nos permitirá determinar ¿Cuál es la relación entre la lignina y la celulosa que más favorece la adsorción de cromo sobre desechos agroindustriales?

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la capacidad de remoción de residuos agroindustriales en aguas contaminadas con cromo

1.2 Objetivos Específicos

- Establecer la influencia del pH en el proceso de adsorción de cromo para cada uno de los residuos seleccionados
- Analizar la influencia de la relación de lignina y celulosa en los diferentes residuos durante el proceso de remoción de cromo
- Determinar los parámetros termodinámicos en modo batch del proceso de adsorción de cromo

2. Metodología

Reactivos: Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) de 99,9% de pureza; hidróxido de sodio (NaOH) con una pureza de 99%; nitrato de sodio ($NaNO_3$) de 99,5% de pureza; etanol (C_2H_5OH) grado analítico; ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una pureza del 95-96%; 1,5-Difenilcarbazida (DFC) con una pureza del 99%, todos suministrados por Merck. Ácido nítrico (HNO_3) al 65% de la casa comercial PanReac; hipoclorito de sodio grado comercial ($NaClO$), ácido acético glacial (CH_3COOH) de pureza 99,9% y tolueno (C_7H_8) grado analítico ambos suministrados por J.T Baker; agua Tipo I Millie-Q (desionizada). La Mora y Maracuyá fueron compradas en la plaza San Francisco de la ciudad de Bucaramanga; la semilla de aguacate se recolectó en la finca Altagracia, Vereda San Isidro, del municipio de matanza del departamento de Santander, las pencas del nopal fueron traídas desde el municipio de Corrales, Boyacá y la Borra de Café se recolectó en el

laboratorio de procesos I de la Escuela de Ingeniería Química. En este estudio se utilizó el compuesto $K_2Cr_2O_7$ disuelto en agua Tipo I Milli-Q (desionizada) como primera aproximación del agua del efluente de una curtiembre. El desarrollo metodológico se dividió en tres fases como se observa en la **Figura 3**.

2.1 Influencia del pH en el proceso de adsorción de cromo para cada uno de los residuos seleccionados

Para conocer el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de Cr se realizó la cinética del proceso, seguido por las isotermas de adsorción con el fin de determinar la capacidad máxima de adsorción que tiene cada uno de los bioadsorbentes a las condiciones establecidas con el fin de elegir los dos residuos que evidencie mayor remoción; adicionalmente se determinaron los grupos funcionales mediante un análisis FTIR para todos los residuos, al igual que un análisis por fisisorción de Nitrógeno a 77 K con el fin de determinar el área superficial y su relación con la capacidad máxima de adsorción de estos residuos (para ver la definición, las ecuaciones que describen este principio y el procedimiento que se utilizó para este análisis dirigirse al **Apendice B**); para esto fue necesario preparar y/o acondicionar los residuos agroindustriales seleccionados para tener el mismo tamaño de partícula y así que fuesen comparables. A continuación, se describe el procedimiento para cada uno de los residuos.

- **Cáscaras de Maracuyá:** La fruta se lavó y se cortó para separar la pulpa de la cascara; esta última se lavó con abundante agua para retirar los restos de pulpa y semillas, una vez limpia se rasgó manualmente en pedazos más pequeños y se llevó al horno para secarla a una temperatura de 80 °C por 28 horas.

- **Semilla de aguacate:** se lavó para retirar los restos de fruta y luego se cortó en pedazos pequeños para facilitar el secado, este se hizo en el horno a 110°C por 2 horas.
- **Borra de café:** una vez recolectado el residuo, este se lavó con abundante agua para eliminar la mayor cantidad de residuos y parte del material hidrosoluble, luego se realizaron 6 lavados con una solución de NaOH 0.1 M a 60°C y 200 rpm, hasta que la solución no mostraba más coloración, luego se preparó una solución de HNO₃ 0,1 M para hacer un lavado con el fin de ajustar el pH, posterior a esto se procedió a lavar el residuo con abundante agua desionizada hasta llegar a un pH de 5,5 (Lagos, 2016); después de los lavados este desecho se secó a 80°C por 24 horas.
- **Residuos de mora:** se lavó y se le quitaron los pedazos de ramas y hojas que tenía, una vez limpia se licuó con agua en una licuadora doméstica y luego con ayuda de un tamiz doméstico se separaron los residuos que quedaron de este proceso. Estos residuos se colocaron en una bandeja de aluminio para secarla en el horno; este desecho se secó a 55°C por 34 horas hasta que la pérdida de humedad fue menor del 5%.
- **Nopal (Opuntia Ficus Indica):** el residuo utilizado de esta planta fue las pencas o cladodios, las cuales se desechan al recolectar el fruto. La parte de la penca utilizada fue la *Ectodermis de Opuntia*, comúnmente llamada cascara de nopal, esta se separó del cristal con ayuda de un cuchillo, luego se cortó en pedazos más pequeños para que el secado se diera de una forma más uniforme y rápida; el secado se realizó en un horno por dos días a 60°C.

Después de estar secos cada uno de los residuos se procedió a disminuir el tamaño de partícula utilizando un molino de cuchillas marca Wiley Mill, y posteriormente ser molidos con un molino de bolas marca Retsch, y tamizados con tamices de serie Tayler hasta llegar a un tamaño partícula

de 150 μm (malla número 100 y menores). Por último, los residuos de maracuyá, mora, semilla de aguacate y nopal se le hicieron lavados acuosos. Las suspensiones fueron separadas haciendo uso de una centrífuga marca Thermo Scientific Heraeus Megafuge 16 Centrifuge Series a 5400 rpm por 15 min, ubicada en el laboratorio de Ambiental de la escuela de Ing. Qca. con el fin de remover los compuestos hidrosolubles para que no interfirieran en el espectro de adsorción del residuo, este fue registrado en el Espectrofotómetro UV-Vis 8453-Aglient, utilizando el método Fixed Wavelengths, ubicado en el laboratorio del centro de investigación en catálisis (CICAT).

2.1.1. Caracterización de los residuos agroindustriales. Los residuos fueron caracterizados por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR) con la finalidad de determinar los grupos funcionales superficiales antes de la adsorción del metal. El espectrofotómetro utilizado está ubicado en el laboratorio de la escuela de Ing. Química, marca Shimadzu modelo IRTracer-100 con sistema de Reflectancia Total Atenuada (ATR) celda de diamante y selenuro de cinc, resolución intermedia de 2 cm^{-1} y el rango de análisis es de 500 hasta 4000 cm^{-1} .

La determinación de la Movilidad Electroforética se llevó acabo con el fin de evaluar la distribución de la carga superficial con respecto al pH y de esta manera encontrar el PCZ para cada uno de los residuos. Para esto se preparó una solución de 50 mL de NaNO_3 0,01 M y se adicionaron 0,075 g del residuo, la cual se dejó en agitación a 200 rpm durante 1 hora previo a la prueba para garantizar su suspensión en la solución; recalando que esta solución se preparó para cada uno de los residuos seleccionados. Para esto se utilizó el equipo LiteSizer 500 acoplado con un titulador automático Metrohm 867 manejado por el software Kalliope, ubicado en el laboratorio CICAT, las condiciones y parámetros utilizados para llevar a cabo esta prueba fueron:

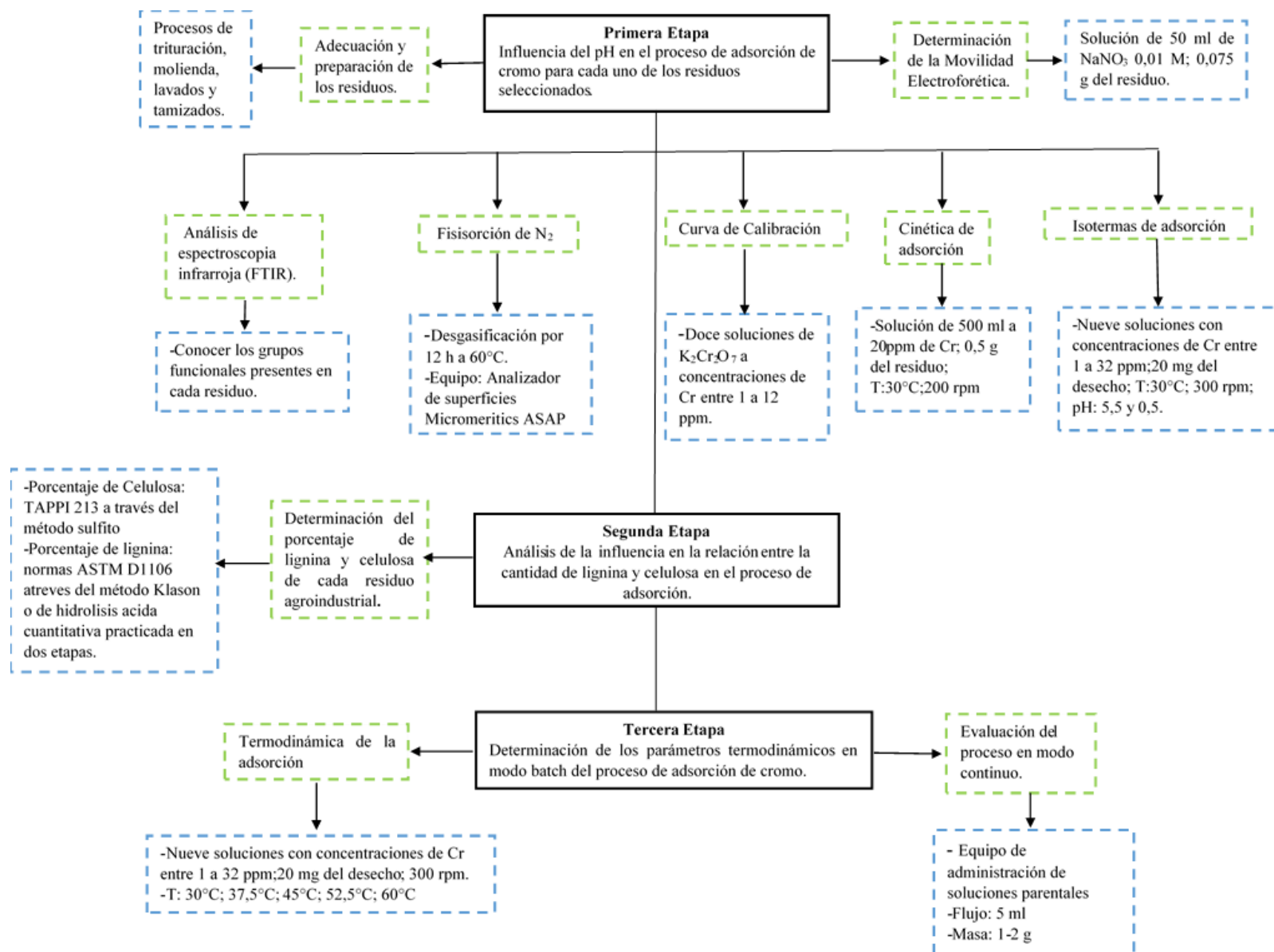


Figura 3. Esquema metodológico del proyecto de investigación

rango de pH de 1-12 con un paso de 0,5; temperatura de 25°C; tiempo de estabilización de 1 min; aproximación Smoluchowski; se utilizó agua como solvente; velocidad media de agitación; volumen inicial de la muestra de 50 mL, soluciones de HNO₃ y NaOH al 0,01 M para modificar el pH y el proceso se desarrolló en modo manual. (Para ampliar la definición de movilidad electroforética ver **Apéndice C**)

2.1.2 Cinética de adsorción. Se preparó una solución de 500 mL con una concentración de 20 ppm de cromo y una concentración de los residuos de 1000 ppm. El proceso de adsorción se llevó a cabo en una incubadora marca Heidolph Unimax 1010 Shaker equipado con un incubador Heidolph Inkubator 1000 graduado a 30°C, ubicada en el área de Fotocatálisis del laboratorio CICAT, a esta se le acopló una plancha de agitación marca VELP SCIENTIFICA con el fin de mantener la agitación a 250 rpm. Se tomaron alícuotas de 1 mL cada 5 min durante 2 h, cada alícuota se filtró con filtros hidrofóbicos con diámetro de poro de 0,25 µm provistos por Labfil, luego se analizaron en el Espectrofotómetro UV-Vis siguiendo la Norma Técnica Francesa NFT90-043 (Sanchez-Hachair & Hofmann, 2018); La cinética de adsorción se realizó para cada uno de los residuos.

La determinación de la cantidad de Cr⁺⁶ adsorbido se realizó utilizando la norma NFT90-043 (Francia) la cual expone que la detección de este metal se hace mediante el método colorimétrico con complejo de 1,5-difenilcarbazida (DFC), esta detección se origina debido a una reacción redox entre DFC y Cr⁺⁶, el Cr⁺⁶ se reduce a Cr⁺³ formando un complejo de Cr (III)-Difenilcarbazona, que da color púrpura intenso a la solución. La solución de DFC se preparó mezclando 0,02 g de 1,5-difenilcarbazida con 10 mL de etanol y 40 mL de ácido sulfúrico 1,8 M.

La relación que se manejó entre la solución de cromo y la solución de 1,5-difenilcarbazida fue de 2:1 respectivamente (Sanchez-Hachair & Hofmann, 2018). Cada muestra fue analizada en el Espectrofotómetro UV-Vis 8453-Aglient, ubicado en el laboratorio CICAT, en un rango de longitud de onda entre 200 a 900 nm; en la literatura se reporta que este compuesto presenta las señales cuantificables a una longitud de onda cercana a 542 nm en el espectro UV-Visible (Rodríguez et al., 2012; Sanchez-Hachair & Hofmann, 2018).

Para poder determinar la ecuación que relaciona la absorbancia con la concentración del metal en la solución fue necesario realizar la curva de calibración, según lo expuesto por la ley de Lambert-Beer (Harris, 2001; Higson, 2007). Para construir esta curva se prepararon doce soluciones con concentraciones de cromo entre 1 a 12 ppm aumentando en una unidad de concentración cada solución. Para luego ser analizadas en el Espectrofotómetro UV-Vis. (Para profundizar en los conceptos relacionados con la espectrofotometría UV-Vis, especialmente la Ley de Lamber-Beer diríjase al **Apéndice C**)

2.1.3 Isotermas de adsorción. Se pusieron en contacto 20 mL de solución con concentraciones de cromo entre 1 a 32 ppm aumentando en cuatro unidades de concentración cada solución con 20 mg del residuo (1000 ppm). Las suspensiones resultantes se agitaron a 250 rpm manteniendo la temperatura constante en 30°C durante el tiempo de estabilización determinado en la cinética del proceso de adsorción, estos experimentos se realizaron para un pH de 5,5 y 0,5 (utilizando HNO₃ como agente acidificante).

Este ensayo fue realizado para cada residuo de manera individual. El ajuste de los datos experimentales se realizó por el modelo de isoterma de adsorción de *Langmuir* del cual se extraen dos constantes que definen el equilibrio del proceso de adsorción, estas son: la capacidad máxima

de adsorción ($q_{\max}$) la cual define el número de sitios activos del adsorbente y la constante de *Langmuir* que indica la afinidad mutua entre el adsorbato y los sitios activos del adsorbente. (Para ampliar los conceptos sobre los modelos de las isothermas de adsorción específicamente el modelo de Langmuir remitirse al **Apéndice C**).

2.2 Análisis de la influencia en la relación entre la cantidad de lignina y celulosa en los diferentes residuos seleccionados sobre el proceso de remoción de cromo.

Con la finalidad de conocer si existe una relación entre la cantidad de lignina y celulosa para cada uno de los residuos en el proceso de adsorción se procedió a realizar la cuantificación porcentual en masa de lignina y celulosa.

La determinación del porcentaje de lignina y celulosa de cada residuo agroindustrial seleccionado se realizaron con base en las normas ASTM D1106-96 a través del método Klason o de hidrólisis ácida cuantitativa practicada en dos etapas y TAPPI 213 a través del método sulfito para determinar el porcentaje de lignina y celulosa respectivamente para cada uno de los residuos agroindustriales seleccionados (ASTM, 2006; TAPPI, 1999). (Ver la descripción del procedimiento detallado para la cuantificación de lignina y celulosa en el **Apéndice D**).

2.3 Determinación de los parámetros termodinámicos en modo batch del proceso de adsorción de cromo

El proceso de adsorción puede describirse desde el punto de vista energético mediante el uso de potenciales termodinámicos en estado de cuasiequilibrio, entre los cuales, el cambio en la Energía libre de Gibbs (ΔG^0), de la entalpía (ΔH^0) y de la entropía (ΔS^0) a condiciones estándar son las más apropiadas ya que pueden expresarse en función de variables intensivas medibles y que pueden correlacionarse usando la ecuación de *Van 't Hoff* (Çengel, 2004; Mora, Lozano, &

Martínez, 2005). En esta investigación dichos potenciales termodinámicos se determinaron para los dos residuos que evidenciaron un mayor porcentaje de remoción del metal. Para este fin se realizaron isotermas de adsorción de cromo a diferentes temperaturas con el objetivo de determinar la relación entre el cambio de la constante de equilibrio de *Langmuir* con la variación de la temperatura. (ver el **Apéndice C** para profundizar en los temas de parámetros termodinámicos y ley de *Van 't Hoff*)

Para la recolección de las muestras y posterior análisis a través del método colorimétrico se utilizó la misma metodología que se empleó en las isotermas de adsorción, adicionalmente el valor de los parámetros termodinámicos se determinó graficando el logaritmo natural de la constante de equilibrio de *Langmuir* en función del inverso de la temperatura absoluta dando como resultado una ecuación lineal donde el intercepto es la relación entre la variación de la entropía y la constante de los gases ideales (R) mientras que la pendiente relaciona la variación de la entalpía con la constante de los gases ideales.

2.3.1 Evaluación de la operación del sistema en modo continuo. Para simular este sistema se utilizó un equipo de administración de soluciones parenterales el cual se adaptó para poder simular una torre de adsorción empacada, el empaque estaba constituido primero por una capa de fibra de vidrio como material de soporte e inerte y luego con el material adsorbente. Se tomó aproximadamente entre 1 y 2 gramos de residuo y se puso en contacto con un flujo aproximado de 5 mL/min a una concentración que se calculó con base en la capacidad máxima de adsorción ($q_{\max}$) de Cr para cada desecho determinada en las isothermas de adsorción; se tomaron alícuotas cada 15 minutos, para luego determinar la concentración de cromo presente en la solución por medio del Espectrofotómetro UV-Vis y así determinar el tiempo de vida útil de estos residuos.

3. Análisis y discusión de resultados

3.1 Influencia del pH en el proceso de adsorción de cromo para cada uno de los residuos seleccionados

Se corroboró la presencia de compuestos hidrosolubles en los residuos (RM, EN, SA y CM) y se le hicieron lavados hasta que la absorbancia de la solución remanente fuera cero. (Ver los espectros de absorción de las soluciones remanentes de los lavados para cada uno de los residuos en el **Apéndice E**).

En el caso de las cargas superficiales de los adsorbentes se puede observar en la **Figura 4** que a medida que aumenta la concentración de protones (pH ácido) en la solución, la movilidad electroforética de todos los residuos tiende a reducirse (acercándose a cero).

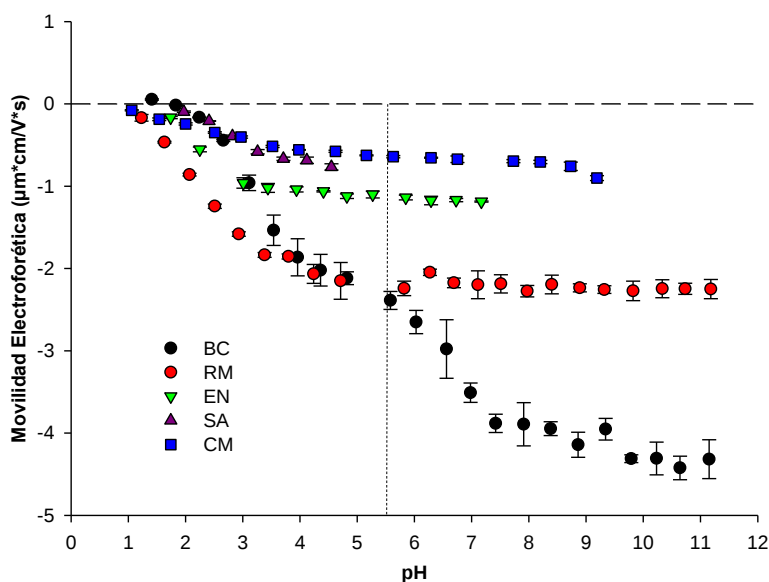


Figura 4. Movilidad electroforética de los residuos agroindustriales en función del pH de la solución

Al comparar los resultados a un pH de 5,5 la CM presenta el menor valor de movilidad electroforética de todos los residuos en contraste con los RM y la BC que presentan los valores más altos de este parámetro lo que indica que estos últimos pueden presentar mayor concentración de grupos funcionales como: OH, C-O, C-O-C, C=O, etc., que se pueden desprotonar para formar iones negativos superficiales, lo cual está en concordancia con los resultados de los análisis FTIR presentados en la **Figura 5**.

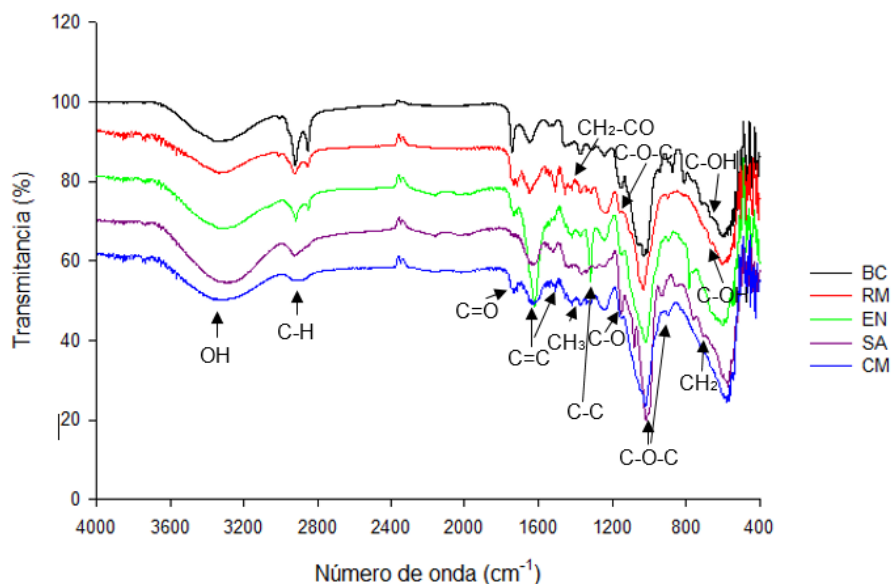


Figura 5. Espectros FTIR de los residuos agroindustriales antes de la adsorción de cromo

En espectros FTIR (**Figura 5**) se pueden distinguir las bandas características de los materiales lignocelulósicos, como la presencia de una banda ancha en la región de 3300 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilos (OH) (Yadav, 2013); las señales que se encuentran entre la región $2850\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento de los enlaces C-H (McMurry, 1970); las bandas presentes en la región $1705\text{ - }1740\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento del grupo carbonilo (C=O) el cual se encuentra en la estructura de la hemicelulosa; las señales presentes en el rango $1650\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento esquelético de los anillos aromáticos C=C, el cual está presente en la lignina, es importante recalcar que la banda más pronunciada se evidencia en el residuo agroindustrial de EN; la banda $1370\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ corresponden al grupo CH_3 (Yadav, 2013); la señal en la región $1360\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ corresponde al enlace C-C (Rojo, n.d.); la señales aproximadas a un número de onda de 1150 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-O de alcoholes primarios y secundarios presentes en la lignina (Yadav, 2013). La vibración en la banda 1160 cm^{-1} (C-O-C) presentes en los residuos de mora podrían ser debidos a los enlace $\beta\text{-}1,4\text{-O-glucosídico}$ y el anillo de glucosa representativo de la celulosa (Nikonenko,

Buslov, Sushko, & Zhbakov, 2000); las señales que se encuentran en el rango de $1060-1160\text{ cm}^{-1}$ y $810-950\text{ cm}^{-1}$ podrían corresponder al estiramiento asimétrico alifático y al estiramiento asimétrico de los enlaces β -1,4-O-glucosídicos respectivamente del grupo funcional éter (C-O-C) presente en la hemicelulosa (Peng et al., 2010; Yadav, 2013).

La señal que se encuentra en la región $1445-1485\text{ cm}^{-1}$ corresponden al grupo alifático CH_2 ; la señal que se encuentra en el rango $1440-1400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la flexión del grupo metileno ($\text{CH}_2\text{-CO}$), (Rojo, n.d.) recalando que este grupo solo está presente en los residuos de mora y Nopal. Por último, la señal en 665 cm^{-1} para la Borra de Café y para los Residuos de Mora corresponden a la señal fuera del plano de los enlaces C-OH (Morán, Alvarez, Cyras, & Vázquez, 2008).

Con base en los resultados anteriores se puede inferir que los residuos agroindustriales poseen diversos grupos funcionales en común que podrían ser capaces de interactuar con el cromo. Sin embargo, las diferentes intensidades de las bandas asociadas a los grupos funcionales previamente discutidos evidencian superficies diferentes relacionados a la composición química superficial en los sólidos considerados en este estudio. Bajo las condiciones del experimento, solamente se pudo estimar el PCZ para la BC, el cual está en un rango de pH entre 1,4 y 1,8; ya que el equipo no alcanza valores de pH tan bajos, se puede indicar que el PCZ de todos los residuos estudiados está por debajo de un $\text{pH} < 2$.

Con base en lo anterior se estableció que el rango de pH más favorable para realizar el proceso de adsorción corresponde a la región ácida. Para determinar la influencia de esta variable en el proceso de adsorción se escogieron dos valores de pH para realizar las isotermas de adsorción, los cuales fueron: 0,5 debido a que con este valor de pH se estima que todos los residuos estén por

debajo del PCZ y la superficie de los sólidos estaría de manera neta cargada positivamente y 5,5 debido a que este es el valor de pH del agua utilizada para simular el efluente y la carga neta de los sólidos sería negativa para todos los casos.

Una vez determinado el rango de pH más favorable para el proceso de adsorción de cromo se procedió a determinar la cinética y equilibrio que describe el proceso de adsorción, para esto inicialmente se construyó la curva de calibración del proceso, para esto se tomaron los valores de absorbancia del rango de concentraciones indicados en el **Apéndice F**, los cuales se graficaron en función de su respectiva concentración.

Los valores que tuvieron el mejor ajuste a una ecuación lineal se encuentran en el rango de concentración de 1-8 ppm, es decir, siguen lo expuesto por la **ley de Lambert Beer** (Harris, 2001; Higson, 2007); la ecuación y el R^2 se muestra en la **Figura 6**.

Luego de realizar la curva de calibración se procedió a determinar la cinética de adsorción para todos los residuos la cual se realizó por triplicado. De los tres valores de la cantidad de adsorbato adherido en la superficie del biosorbente a un tiempo determinado (Q_t) se obtuvo el promedio con sus respectivas desviaciones para cada uno de los residuos tal y como se muestran en el **Apéndice G**.

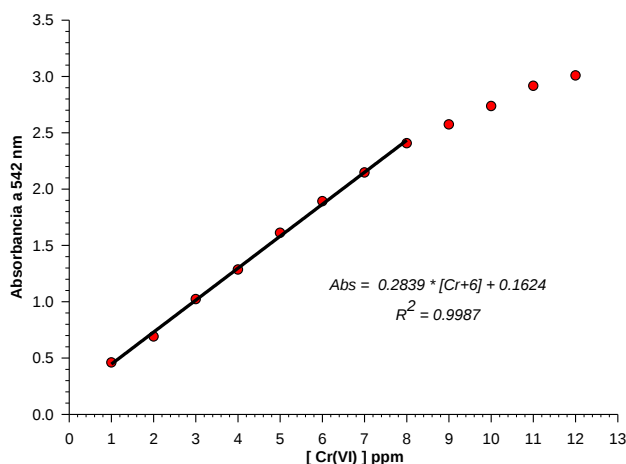


Figura 6. Curva de calibración del cromo (Cr^{6+})

En la **Figura 7** se muestra la regresión lineal para la cinética de adsorción de pseudo-primer **(A)** y pseudo-segundo orden **(B)** de todos los residuos. Se evidencio que para todos los residuos la cinética de adsorción se rige por un modelo de pseudo-segundo orden, el cual consta de dos etapas en el proceso de adsorción, según estudios previos, la primera etapa se caracteriza por ser más rápida debido a la existencia de una mayor área superficial de contacto disponible con el cromo (Popuri et al., 2007) y la segunda implica la disminución de los sitios activos disponibles para la adsorción debido a que estos están siendo ocupados, por lo tanto, la captación de cromo disminuye y empieza a ser controlada por la velocidad a la cual el metal se difunde desde la solución hasta los sitios activos del interior del adsorbente, dando paso a una cantidad reducida de interacciones químicas entre el adsorbente y el cromo (Popuri et al., 2007; Senthil et al., 2010).

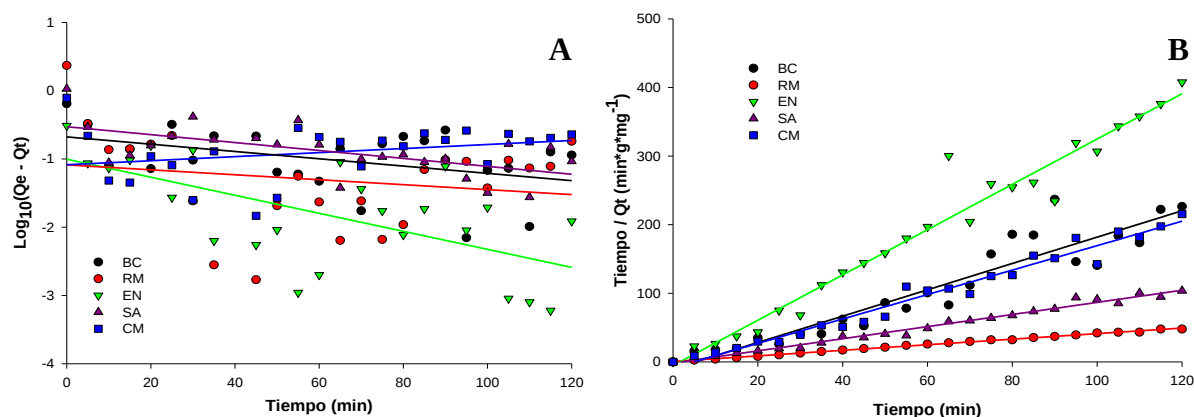


Figura 7. Cinética de adsorción de cromo en residuos agroindustriales A) Pseudo-Primer orden B) Pseudo-Segundo orden

En la **Figura 8** se puede observar que la EN presente un tiempo de equilibrio de 15 minutos, las CM en 20 minutos y, por último, la BC, las SA y los RM alcanzan el equilibrio en un rango entre 25 y 30 minutos, esto podría ser a consecuencia de que hay una diferencia en la identidad química superficial entre los residuos, lo que es soportado por los resultados FTIR (**Figura 5**) y movilidad electroforética (**Figura 4**) de cada material. Adicionalmente, los resultados demuestran que la EN presenta la velocidad de adsorción más alta, seguido por la CM, la BC, las SA y por último los RM.

Para realizar las isotermas de adsorción se escogió un tiempo de una hora debido a que con este tiempo se garantiza que, para todos los residuos, los sistemas han alcanzado el equilibrio termodinámico.

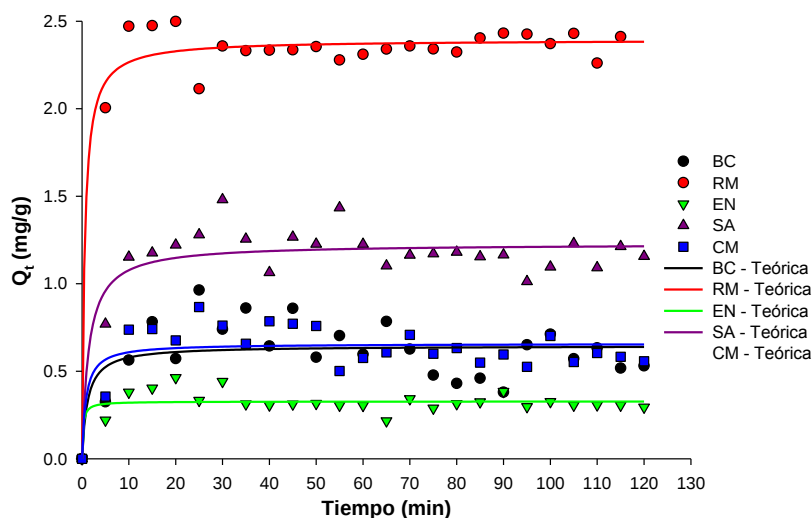


Figura 8. Curvas de la cinética de adsorción de Cr^{+6} en los residuos agroindustriales

Las isothermas mostradas en la **Figura 9 A y B** se ajustaron al modelo de equilibrio de *Langmuir*, este modelo de equilibrio presenta coeficientes de determinación $R^2 > 0,91$; con lo cual el modelo es aceptable. En la **Tabla 1** se presentan los parámetros del modelo.

Al comparar las isothermas de adsorción a los dos pH estudiados (0,5 y 5,5), se puede inferir que en las isothermas a pH de 0,5 (**Figura 9A**) evidencian un incremento notable en la cantidad de adsorbato adsorbido (q_{max}), lo anterior como consecuencia de la protonación de la superficie de los sólidos, es decir, las superficies se encuentran cargadas positivamente.

Del estado del arte se conoce que a pH fuertemente ácidos ($\text{pH} < 2$) la especie de Cr^{+6} predominante es el anión HCrO_4^- mientras que para soluciones cuyo pH varía entre 2 y 6 predomina el oxianión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, (Barnhart, 1997; Li et al., 2010) por lo que, una alta concentración de protones en la solución facilita que la superficie del biosólido pueda protonarse y se genere una fuerte atracción electrostática entre las formas aniónicas del cromo y la superficie catiónica de los adsorbentes. Al aumentar el pH, la concentración de protones en el medio disminuye y, en

consecuencia, se reduce la adsorción del metal debido a la competencia entre los iones OH^- y los iones del cromato (Bansal et al., 2009; Mohan & Pittman, 2006).

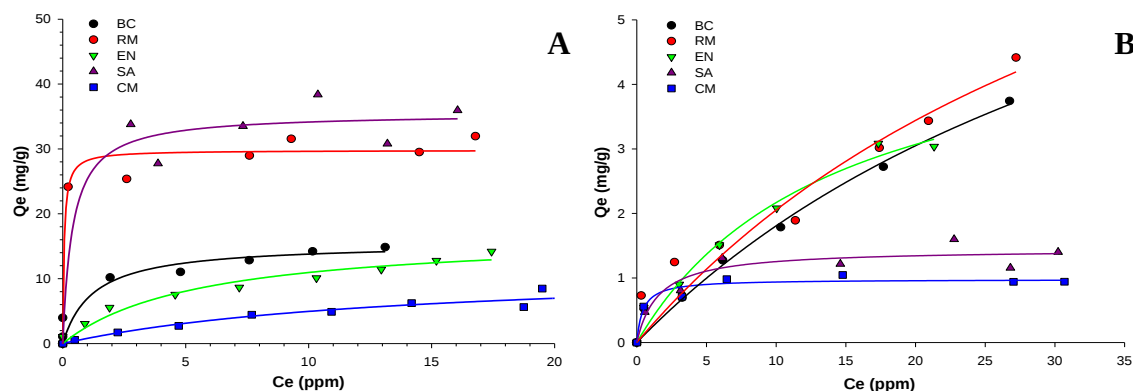


Figura 9. Isotermas de adsorción de Cr^{+6} sobre residuos agroindustriales ajustadas al modelo de Langmuir a 30°C a un A) pH 0,5 y un B) pH 5,5

Resultados similares han sido ampliamente reportados por *Li et al., 2009*, *Verma, Chakraborty, & Basu, 2006* y *Wu et al., 2010* lo que demuestra que para la mayoría de los adsorbentes agroindustriales $\text{pH} < 2$ favorecen la adsorción de los iones de Cr^{+6} ; la anterior afirmación es soportada por los datos obtenidos para la movilidad electroforética donde se indica su relación con el pH, también podría ser consecuencia de la disminución en la predominancia del oxianión $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y el aumento del cromato HCrO_4^{-1} , lo que radicaría en una disminución en el tamaño del adsorbato por la disminución de la carga, debido a que el oxianión presenta un radio iónico de $3,20 \text{ \AA}$ (Simoes et al., 2017) mientras que el cromato tiene una radio iónico de $2,42 \text{ \AA}$ (Sharma & Forster, 1994), por ende un aumento en la cantidad del cromo adsorbido sobre la superficie de los adsorbentes.

Según lo reportado en la literatura a pH bajos el proceso de adsorción de Cr^{+6} se da principalmente por dos mecanismos dependiendo de la carga superficial de la superficie: el primero es la formación de complejos tipo quelatos mediante el establecimiento de enlaces

covalentes coordinados entre el cromo y grupos funcionales presentes en la superficie del sólido como los C-O, C=O y OH debido a que el cromo es un elemento de transición con orbitales 3d libres que interactúan con la nube de electrones de estos grupos funcionales (Lagos, 2016); por otro lado está el intercambio iónico que es una interacción electrostática la cual ocurre por el reemplazo de iones adsorbidos en el sólido por iones dispersos en la solución (Carriazo, del Arco, Martín, & Rives, 2007).

Tabla 1.

Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de Cr^{+6} en desechos agroindustriales

Residuo Agroindustrial	Parámetros del modelo de isotermas de Langmuir para la adsorción de Cr^{+6} en residuos agroindustriales			
	pH	q_{max} (mgg ⁻¹)	K_L (Lmg ⁻¹)	R^2
EN	5,5	5,2±0,9	0,07±0,02	0,978
	0,5	17,0±1,7	0,18±0,05	0,969
BC	5,5	9,7±3,0	0,04±0,02	0,982
	0,5	15,5±2,0	0,81±0,57	0,921
RM	5,5	10,6±5,9	0,05±0,03	0,933
	0,5	29,8±1,0	17,85±8,93	0,968
SA	5,5	1,4±0,1	0,65±0,30	0,915
	0,5	35,5±2,8	2,49±2,96	0,941
CM	5,5	1,0±0,05	2,27±0,88	0,952
	0,5	11,8±2,5	0,07±0,03	0,941

A pH de 5,5 el mecanismo de adsorción que puede ocurrir es la acomplejación del cromo (Lagos, 2016) debido a que los valores de K_L (**Tabla 1**) para los residuos exceptuando la CM son bajos indicando que los enlaces son débiles y por ende hay una baja afinidad entre los grupos superficiales y el adsorbato, mientras que a un pH de 0,5 la superficie puede estar cargada positivamente por lo que el proceso de adsorción estaría determinado por el intercambio iónico donde los iones de NO_3^- que están asociados con la superficie del sólido o la interfase sólido-

solución debido a la protonación de la misma, se intercambian con los iones cromato (HCrO_4^-) en solución generando un aumento en la afinidad del cromo por la superficie de los adsorbentes *i.e.* aumento en los valores de K_L . La CM presenta datos atípicos en la constante de afinidad (K_L) del proceso de adsorción, específicamente es el único residuo que al disminuir el pH de la solución disminuye su valor de K_L esto podría ser consecuencia de que hubiese adsorbatos que interactúen con la superficie, pero alrededor de esta hay moléculas, iones y/o enlaces que eviten dicha interacción.

Se confirma que el rango de pH más favorable para el proceso de adsorción es menor a 2. Sin embargo, para la selección de los dos mejores residuos se tuvo en cuenta el proceso evaluado a un pH de 5,5, ya que este valor de pH es el más cercano al pH del efluente que sale de las curtiembres (Ortiz y Carmona, 2015; SDA Bogotá, 2015). Como se evidencia en la **Tabla 1** los valores más altos de q_{max} a un pH de 5,5 los presenta los Residuos de Mora ($10,6 \pm 5,9 \text{ mg g}^{-1}$) y la Borra de Café ($9,7 \pm 3,0 \text{ mg g}^{-1}$) siendo estos los seleccionados para determinar los parámetros termodinámicos de adsorción.

Como se demuestra en la **Figura 10** la capacidad máxima de adsorción de Cr^{+6} presenta una relación lineal con la movilidad electroforética de los residuos a un pH de 5,5, en otras palabras, a mayor movilidad electroforética *i.e.* mayor carga superficial, el residuo tiene una mayor capacidad de captación de cromo lo que soporta aún más el mecanismo propuesto en la literatura de formación de complejos metálicos superficiales tal y como se explicó en el apartado de la movilidad electroforética, el anterior análisis es soportado por los resultados de fisisorción de N_2 ya que la medición del área superficial de los adsorbentes no fue concluyente debido a que el equipo no alcanza a medir tan baja área; es por lo que se puede inferir que a lo sumo se tiene 1

m^2g^{-1} de área superficial y ésta es un área tan pequeña que se puede asumir que es igual para todos los residuos.

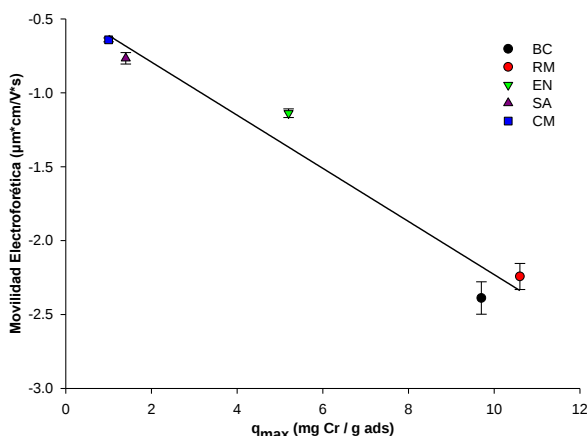


Figura 10. Relación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los residuos a pH 5,5 y la constante electroforética

3.2 Análisis de la influencia en la relación entre la cantidad de lignina y celulosa en los diferentes residuos seleccionados sobre el proceso de remoción de cromo

El residuo con mayor porcentaje de celulosa son los RM, seguido por la EN y la BC en comparación con la SA y la CM que presentaron los valores de celulosa más bajos tal y como se evidencia en la **Tabla 2**. Por otro lado, el residuo que evidencia una mayor cantidad de lignina es la CM por el contrario el valor más bajo lo presenta la EN. Los valores de celulosa determinados para los residuos RM, EN y SA se ajustan a los referenciados en la literatura (Agencia de Noticias de la Universidad Nacional, 2016; Barrera et al., 2006; Durak & Aysu, 2015) además, el porcentaje de lignina determinado en esta investigación para la CM es el único valor que se ajusta al expuesto en la literatura (González et al., 2016). En esta investigación solamente se tuvieron en cuenta los resultados para los compuestos de lignina y celulosa de los residuos, excluyendo los extractos

orgánicos y las cenizas. Los datos expuestos son resultado de haber realizado las pruebas por duplicado determinando el promedio con sus respectivas desviaciones.

Es importante resaltar que la composición química de cada residuo agroindustrial varía de acuerdo a diversos factores, dentro de los más relevantes están: la composición del suelo, la especie cultivada, el clima y el tipo de fertilizante utilizado para cultivarlos, esta sería una posible razón por la que algunos de los valores obtenidos experimentalmente no se ajustan con los reportados en la literatura;(Agencia de Noticias de la Universidad Nacional, 2016; Barrera et al., 2006; Clarke & Macrae, 1987; Durak & Aysu, 2015; Gracia & Riaño, 1999) en el caso de la BC los pretratamientos ácido-básicos empleados también pudieron alterar la composición lignocelulósica del material.

Tabla 2.

Contenido de los compuestos lignocelulósicos de los residuos agroindustriales

Desecho Agroindustrial	Contenido de compuestos lignocelulósicos (%)	
	Lignina (%)	Celulosa (%)
BC	18,8±1,0	19,6±0,2
RM	32,9±0,5	43,9±0,1
EN	8,8±1,0	28,7±1,0
SA	12,6±1,0	7,5±0,1
CM	33,6±1,0	9,1±0,1

Por otra parte, se demostró que existe una relación entre el contenido de lignina y celulosa en masa con la capacidad máxima de adsorción del adsorbente, lo cual se evidencia en la **Tabla 3**, donde se aprecia que la relación másica entre la celulosa y la lignina debe ser de aproximadamente de 1:1 tal y como lo reflejan los RM (0,9:0,7) y la BC (0,4:0,4) ya que estos son los residuos que evidenciaron las capacidades de remoción ($q_{\max}$) más altas y relevantes en el proceso de adsorción de cromo a pH 5,5. Lo anterior podría deberse a que al encontrarse la lignina y la celulosa en iguales cantidades en estos residuos, sus superficies poseen propiedades adecuadas para la

adsorción; además la presencia de celulosa provee una estructura porosa a los residuos, facilitando la formación de una estructura mesoporosa, mientras que la lignina contribuye a la formación de una estructura en capas y microporosa (Han et al., 2017; Tiryaki, Yagmur, Banford, & Aktas, 2014).

Tabla 3.

Relación entre la capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de los residuos a pH 5,5 y sus respectivas cantidades másicas expresadas en gramos

Residuo Agroindustrial	*Lignina (g)	*Celulosa (g)	q_{max} mgg^{-1} pH 5,5
RM	0,7	0,9	10,6
BC	0,4	0,4	9,7
EN	0,2	0,5	5,2
SA	0,3	0,1	1,4
CM	0,7	0,2	1

*Los cálculos de las cantidades másicas de cada residuo se realizaron en base a 2 gramos de residuo puro en base seca

También es importante resaltar que estos dos residuos (RM y BC) presentan las mayores cantidades de celulosa en conjunto con la EN, siendo este un factor importante a la hora de analizar los resultados porque indica que son residuos con gran cantidad de mesoporos lo que contribuye a una mayor adsorción de cromo (Xue et al., 2018). De igual manera es importante aclarar que a pH 0,5 la SA es el residuo que evidenció mayor capacidad de captación de cromo, abarcando el análisis desde el punto de vista de la cantidad de lignina y celulosa se podría explicar debido a que la SA posee el triple de lignina frente a la celulosa (0.3:0.1) infiriendo que tiene mayor cantidad de microporos y como ya se mencionó a ese pH la microespecie de cromo cambia disminuyendo tanto su carga como su tamaño lo que favoreció el proceso de adsorción siendo consecuente con los resultados obtenidos tanto de K_L como de q_{max} (Ver **Tabla 1**). Sin embargo, es importante resaltar que los grupos funcionales presentes en la superficie de estos adsorbentes es uno de los parámetros

de mayor relevancia a la hora de desarrollar el proceso de adsorción de cromo en conjunto con el pH como ya se mencionó.

3.3 Determinación de los parámetros termodinámicos en modo batch del proceso de adsorción de cromo

En la **Tabla 4** se resumen los parámetros obtenidos del análisis termodinámico del proceso de adsorción de cromo a pH 5,5 para los dos residuos agroindustriales con mayor capacidad de remoción a diferentes temperaturas (ver **Apéndice G**).

Tabla 4.

Parámetros termodinámicos del proceso de remoción de Cr^{+6} en los residuos agroindustriales de RM y BC

Residuo Agroindustrial	T (°C)	K_L (Lmol ⁻¹)	ΔG° (KJmol ⁻¹)	ΔH° (KJmol ⁻¹)	ΔS° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
BC	37,5	761,22	-17,14	23,04	128,59	0,87
	45,0	749,26	-17,51			
	60,0	1334,22	-19,93			
RM	30,0	2467,21	-19,69	39,30	196,06	0,91
	37,5	2669,48	-22,11			
	52,5	10108,04	-24,97			
	60,0	10113,24	-25,55			

Del análisis de estos resultados se puede mencionar que la **energía libre de Gibbs** (ΔG°) es negativa para todo el rango de temperatura estudiado -en ambos adsorbentes- y esta disminuye con el aumento de la temperatura lo que indica que el proceso de adsorción es de naturaleza espontánea y que la espontaneidad aumenta con la temperatura, es decir, los iones de cromo pueden interactuar con los sitios activos del adsorbente sin necesidad del suministro de energía externa para que ocurra la interacción. Por otro lado, el valor positivo de la **variación de la entalpía** (ΔH°) es un indicador de que el proceso de adsorción es endotérmico (Carbonel, 2018). Por último, el valor

positivo de la variación de la entropía (ΔS°) refleja una fuerte afinidad del cromo por los sitios activos de los adsorbentes, así como un aumento en la aleatoriedad del cromo en la interface sólido-solución durante la adsorción (Zehhaf et al., 2012).

En la termodinámica es importante limitar la región de estudio, en este caso para analizar la variación de parámetros como la entalpía, la energía libre de Gibbs y la entropía se definió como sistema de estudio la interfase sólido-solución. En el análisis de la variación de la entropía, la cual se define como el grado de desorden molecular de un sistema, se puede decir que la relación entre los iones metálicos libres del cromo interactuando con el adsorbente será menor que en un estado adsorbido como resultado de la distribución de la energía rotacional y traslacional entre un pequeño número de moléculas que aumentarían conforme aumente la adsorción, lo que aumentaría la aleatoriedad en la interface sólido-solución durante el proceso de adsorción tal y como lo menciona Zehhaf et al., 2012. Los resultados de la evaluación del modo en continuo se resumen en la **Figura 11 A y B**, donde se determina que el tiempo de vida útil para los Residuos de la Mora y la Borra de Café es aproximadamente 10 horas para un flujo de 4,5 y 5,6 mL min⁻¹ respectivamente.

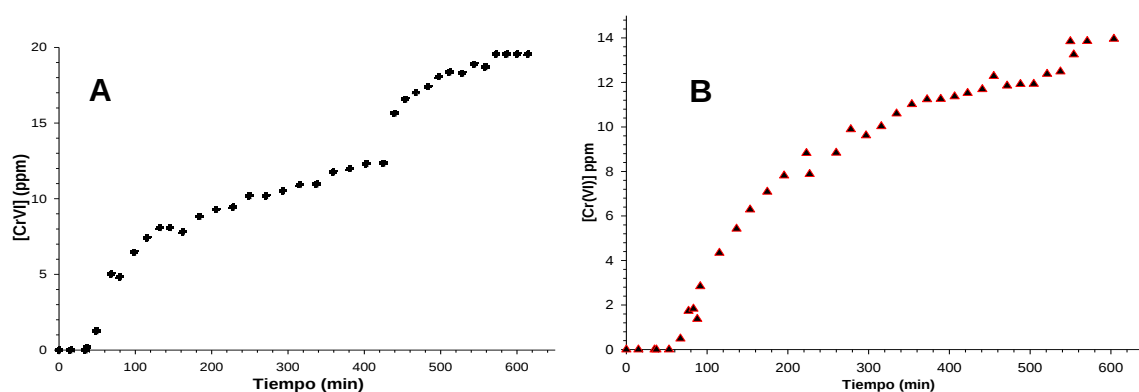


Figura 11. **A)** Cinética de adsorción de Cr⁺⁶ sobre Borra de Café en modo continuo. [Cr⁺⁶]₀ = 20,8 ppm, T = 30°C, pH = 5,5, Q = 5,6 mL/min. **B)** Cinética de adsorción de Cr⁺⁶ sobre Residuos de Mora en modo continuo. [Cr⁺⁶]₀ = 14,5 ppm, T = 30°C, pH = 5,5

Adicionalmente se corrobora que la capacidad máxima de adsorción es similar en los dos modos de operación (Batch y Continuo) expuestos en la **tabla 5**, por lo que esta metodología se podría utilizar en tratamiento de efluentes contaminados con cromo, debido a que la utilización de residuos naturales como bioadsorbentes pueden ser una opción de bajo costo y amigable con el medio ambiente.

Tabla 5.

Comparación de las capacidades máximas de adsorción ($q_{\max}$) de Cr^{+6} en BC y RM en modo continuo y batch

Residuo Agroindustrial	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹) Modo Continuo	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹) Modo Batch
BC	17,411 (5,6 mL min ⁻¹)	9,7±3,0
RM	14,816 (4,45 mL min ⁻¹)	10,6±5,9

4. Conclusiones

Con esta investigación se concluye que el pH es la variable de mayor influencia en el proceso de adsorción de cromo sobre residuos agroindustriales, debido a que una variación de este implica cambios significativos tanto en la superficie del adsorbente como en la química del adsorbato y por consiguiente en todo el proceso de adsorción; para este estudio el rango de pH que más favorece el proceso de adsorción de cromo es el ácido, sin embargo, a un pH por debajo del PCZ del material presentará los valores más altos de remoción del metal.

De manera general se puede concluir que los residuos con mayor capacidad de adsorción de cromo en aguas contaminadas son los Residuos de Mora y la Borra de Café con un $q_{\max}$ de $10,6 \pm 5,9 \text{ mg g}^{-1}$ y $9,7 \pm 3,0 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente a un pH del efluente de 5,5. Los materiales estudiados también se podrían utilizar para adsorber metales cuya especie en el agua sea catiónica a pH 5,5 debido a que están cargados negativamente.

En cuanto a la relación entre el porcentaje de celulosa y lignina con la capacidad máxima de adsorción se comprobó que no hay ninguna relación aparente por separado, sin embargo, se comprobó que la interacción entre la cantidad másica de lignina y celulosa se relaciona con la capacidad máxima de adsorción, siendo la relación de lignina/celulosa más favorable la de los residuos que presentaron relaciones cercanas a 1:1 como es el caso de la RM (0,7:0,9) y BC (0,4:0,4), a su vez el proceso de adsorción es favorecido aún más por el incremento de la celulosa.

Se concluye que el proceso de adsorción de cromo para los RM y la BC es de carácter endotérmico, de naturaleza espontánea y entrópico.

Referencias Bibliográficas

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Agencia de Noticias de la Universidad Nacional. (2016). *Residuos de mora y aguacate con potencial para la industria farmacéutica*. Retrieved from <https://bit.ly/2DPRRJB>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2012). Resumen de Salud Pública. Cromo. *División de Toxicología y Ciencias de La Salud*.
- Aprovechamiento de cromo eliminado en aguas residuales de curtiembres (san benito, bogotá), mediante tratamiento con sulfato de sodio. (2015). *Luna Azul*. <https://doi.org/10.17151/luaz.2015.40.9>
- Bansal, M., Garg, U., Singh, D., & Garg, V. K. (2009). Removal of Cr(VI) from aqueous solutions using pre-consumer processing agricultural waste: A case study of rice husk. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.037>
- Barnhart, J. (1997). Occurrences, Uses, and Properties of Chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. <https://doi.org/10.1006/rtph.1997.1132>
- Barrera, J. P., & Esquivel, H. (2018). *Biosorción de cromo VI en soluciones acuosas con cascarilla de cacao modificada con ácido cítrico (Tesis de Pregrado)*. Universidad Jorge Tadeo Lozano.
- Barrera, H., Ureña-Núñez, F., Bilyeu, B., & Barrera-Díaz, C. (2006). Removal of chromium and toxic ions present in mine drainage by Ectodermis of Opuntia. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.021>
- Bergadà Miró, O. (2007). Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol. Parte experimental. In *Universidad Rovira I Virgili*.
- Carbonel, D. (2018). Cadmium, Copper and Lead Adsorption on Natural and Modified Bentonite, Kaolin and Zeolite: A Review of Process Parameters, Isotherms and Kinetics. *Ingeniería*, 23(3). <https://doi.org/10.14483/23448393.13418>

- Carriazo, D., del Arco, M., Martín, C., & Rives, V. (2007). A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.01.006>
- Çengel, Y. a. (2004). *Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill.
- Charcosset C. (2014). Electrophoretic Mobility. In: Drioli E., Giorno L. (eds) *Encyclopedia of Membranes*. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Chávez Porras, Á. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiembre y de las posibles formas de removerlo. *Revista de Ingenierías: Universidad de Medellín*.
- Clarke, R. J., & Macrae, R. (1987). Coffee, Volumen 2: Technology. In *Elsevier Science Publishers Ltd*. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-3417-7>
- Contreras Lozano, K. P., Aguas Mendoza, Y., Salcedo Mendoza, G., Olivero Verbel, R., & Mendoza Ortega, G. P. (2015). El Nopal (*Opuntia ficus-indica*) como coagulante natural complementario en la clarificación de agua. *Producción + Limpia*. <https://doi.org/10.22507/pml.v10n1a3>
- Córdova, H. M. (2014). *Minimización de emisiones de cromo en el proceso de curtido, por uso de complejantes y basificantes e cromo y tratamiento de efluentes (Tesis de pregrado)*. Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Durak, H., & Aysu, T. (2015). Effect of pyrolysis temperature and catalyst on production of bio-oil and bio-char from avocado seeds. *Research on Chemical Intermediates*. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1878-0>
- Edition, F. (2011). Guidelines for drinking-water quality. *WHO Chronicle*.
- Farfán, C., & Natalia, A. (2017). *La comunicación para el desarrollo como herramienta de la responsabilidad social empresarial en las curtiembres de Villapinzón–Chocontá (Tesis de Pregrado)*. Universidad Pontificia Javeriana. Bogotá, Colombia.
- Gellerstedt, G. L. F., & Henriksson, E. G. (2008). Lignins: Major sources, structure and properties. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00009-0>

- González-Velandia, K.-D., Daza-Rey, D., Caballero-Amado, P.-A., & Martínez-González, C. (2016). Evaluación de las propiedades físicas y químicas de residuos sólidos orgánicos a emplearse en la elaboración de papel. *Luna Azul*. <https://doi.org/10.17151/luaz.2016.43.21>
- Gracia, A. F., & Riaño, C. E. (1999). Extracción De Celulosa a Partir De La Borra De Café. *Cenicafé*.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., & Salzberg, H. W. (1967). Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114 (11)(279C-279C).
- Gupta, V. K., & Ali, I. (2004). Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.11.007>
- Gupta, V. K., Shrivastava, A. K., & Jain, N. (2001). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00138-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00138-5)
- Han, J., Kwon, J. H., Lee, J. W., Lee, J. H., & Roh, K. C. (2017). An effective approach to preparing partially graphitic activated carbon derived from structurally separated pitch pine biomass. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.076>
- Harris, D. (2001). Análisis Químico Cuantitativo. C. <https://doi.org/10:0-8400-5444-0>
- He, J., Kunitake, T., & Nakao, A. (2003). Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/cm034720r>
- Herrera Núñez, J., Rodríguez Corrales, J., Coto Campos, J. M., Salgado Silva, V., & Borbón Alpizar, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Revista Tecnología En Marcha*. <https://doi.org/10.18845/tm.v26i1.1119>
- Higson, S. P. J. (2007). Química Analítica. *Mc Graw Hill*, 1a ed.(Capítulo 5).
- Huamaní, G. (2011). *Estudio técnico para la recuperación del sulfato de cromo III en la industria curtiembre del Perú*. Universidad Nacional del Callao.
- JoVE Science Education Database. (2019). *Fundamentos de la química analítica. Espectroscopia*

- ultravioleta-visible (UV-Vis)*. Retrieved from <https://bit.ly/2oSN3OE>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte Chemie - International Edition*. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>
- Lagos, L. K. (2016). Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria curtiembre local.
- Lee, M. Y., Hong, K. J., Kajiuchi, T., & Yang, J. W. (2004). Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1002/jctb.1139>
- Leyva, R., Guerrero, R., Fuentes, L. & Mendoza, J. (2000). Remoción de cromo hexavalente y trivalente de solución acuosa por medio de resinas de intercambio ionico. *Inform. Tecnol.*, 11((3)), 93–100.
- Leyva, R. R. (2007). Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. *Sólidos Porosos, Preparación, Caracterización y Aplicaciones*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.007>
- Leyva Ramos, R., Juarez Martinez, A., & Guerrero Coronado, R. M. (1994). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon. *Water Science and Technology*.
- Li, J., Lin, Q., Zhang, X., & Yan, Y. (2009). Kinetic parameters and mechanisms of the batch biosorption of Cr(VI) and Cr(III) onto *Leersia hexandra* Swartz biomass. *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.02.021>
- Manfred, R., Eckhard, W., Björn, J., & Helmut, G. (2012). Free of water tanning using CO₂ as process additive - An overview on the process development. *Journal of Supercritical Fluids*. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.01.007>
- McMurry, J. (1970). Organic Chemistry. In Cengage Learning Editors (Ed.), *Organic Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-676950-0.50001-8>
- MINAMBIENTE (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible), IDEAM (Instituto de Hidrología, M. y E. A. (2015). *Estudio Nacional del Agua. Estudio Nacional del Agua 2014* (p. 493). p. 493. Retrieved from <https://goo.gl/Y7cZXz>

- MINAMBIENTE (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible), IDEAM (Instituto de Hidrología, M. y E. A. (2018). *Estudio Nacional del Agua. Estudio Nacional del Agua 2018* (p. 438). p. 438. Retrieved from <https://bit.ly/2PyytFa>
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, Posada, C. C., & Cuadros, C. A. (2010). Política nacional para la gestión integral del recurso hídrico. *Imprenta Nacional de Colombia*, 128. Retrieved from <https://bit.ly/2nnF63P>
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060>
- Mohan, D., Singh, K. P., & Singh, V. K. (2005). Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie0400898>
- Molina Montoya, N., Aguilar Casas, P., & Cordovez Wandurraga, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología Para La Salud Visual y Ocular*, (1), 77–88. <https://doi.org/10.19052/sv.831>
- Mora, C. P., Lozano, H. R., & Martínez, F. (2005). Aspectos termodinámicos de la miscibilidad parcial entre el n-octanol y el agua. *Revista Brasileira de Ciencias Farmaceuticas/Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*.
- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
- Morera, J. . (2000). *Química Técnica de Curtición. (EUETII-ESAI)*. Igualada–Barcelona, España.
- Nikonenko, N. A., Buslov, D. K., Sushko, N. I., & Zhabankov, R. G. (2000). Investigation of stretching vibrations of glycosidic linkages in disaccharides and polysaccharides with use of IR spectra deconvolution. *Biopolymers - Biospectroscopy Section*. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)57:4<257::AID-BIP7>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)57:4<257::AID-BIP7>3.0.CO;2-3)

- O'Brien, R. W., & White, L. R. (1978). Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/F29787401607>
- O'Connor, A. J., Pratt, H. R. C., & Stevens, G. W. (1996). Electrophoretic mobilities of proteins and protein mixtures in porous membranes. *Chemical Engineering Science*. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00407-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00407-6)
- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M., & Rocha, S. D. F. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.093>
- Peng, F., Ren, J. L., Xu, F., Bian, J., Peng, P., & Sun, R. C. (2010). Fractional study of alkali-soluble hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugar cane bagasse. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(3), 1768–1776. <https://doi.org/10.1021/jf9033255>
- Popuri, S. R., Jammala, A., Reddy, K. V. N. S., & Abburi, K. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study. *Electronic Journal of Biotechnology*. <https://doi.org/10.2225/vol10-issue3-fulltext-11>
- Properties, C. (2006). Acid-insoluble lignin in wood and pulp (T 222 om-02). *TAPPI Test Methods*. <https://doi.org/10.1023/a:1019003230537>
- Rios, C., Rodríguez, Y., Salinas, L., & Vargas, L. (2012). Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial: BSAA*.
- Rodríguez, Hugo; Colunga, Edith; Vázquez, Ana Laura; Ríos, Leopoldo; de la Garza, I. M. (2012). Determinación de cromo (VI) en muestras de agua residual tratadas biológicamente. *Asociación Mexicana de Química Analítica*, 5.
- Rojo, F. (n.d.). *Química Analítica Instrumental I* (p. 13). p. 13. Retrieved from <https://bit.ly/2ggLMvn>
- Rye, C., Avissar, Y., Choi, J. H., DeSaix, J., Jurukovski, V., Wise, R. R., OpenStax College., ...

- Rice University. (2013). *Biology* (OpenStax C). Houston, Texas.
- Sala, L. F., Rizzotto, M. A., Frascaroli, M. I., Palopoli, C. M., & Signorella, S. R. (1995). Contaminación Ambiental por el Metal de Transición Cromo. Estamos frente a un Serio Problema Ecológico. *Química Nova*, 18(5), 468–474.
- Sanchez-Hachair, A., & Hofmann, A. (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002>
- Sarin, V., Singh, T. S., & Pant, K. K. (2006). Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.001>
- SDA (Secretaría Distrital de Ambiente de Bogotá). (2015). *Guía de producción más limpia para el sector curtiembres en Bogotá enfoque en vertimientos y residuos* (p. 70). p. 70. Retrieved from <https://bit.ly/2BqxO3P>
- Senthil Kumar, P., Ramakrishnan, K., Dinesh Kirupha, S., & Sivanesan, S. (2010). Thermodynamic and kinetic studies of cadmium adsorption from aqueous solution onto rice husk. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.
- Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1994). The treatment of chromium wastewaters using the sorptive potential of leaf mould. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(94\)90170-8](https://doi.org/10.1016/0960-8524(94)90170-8)
- Simoes, M. C., Hughes, K. J., Ingham, D. B., Ma, L., & Pourkashanian, M. (2017). Estimation of the Thermochemical Radii and Ionic Volumes of Complex Ions. *Inorganic Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01205>
- Srivastava, S. K., Gupta, V. K., & Mohan, D. (1996). Kinetic parameters for the removal of lead and chromium from wastewater using activated carbon developed from fertilizer waste material. *Environmental Modeling & Assessment*. <https://doi.org/10.1007/bf01872156>
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>

TAPPI. (1999). Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. *Test Methods T 203 Cm-99*. Atlanta: Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

Tiryaki, B., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.014>

Vera, M., & Fernando, D. (2018). *Sostenibilidad Empresarial de las curtiembres de Villapinzón y su relación con la Gestión del Recurso Hídrico (Tesis de Maestría)*. Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá.

Verma, A., Chakraborty, S., & Basu, J. K. (2006). Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.12.007>

Wu, J., Zhang, H., He, P. J., Yao, Q., & Shao, L. M. (2010). Cr(VI) removal from aqueous solution by dried activated sludge biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 697–703.

Xue, Y., Du, C., Wu, Z., & Zhang, L. (2018). Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon. *New Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c8nj03007c>

Yadav, L. D. S. (2013). *Organic Spectroscopy* (Springer Science and Business Media, Ed.). India: University of Allahabad.

Zehhaf, A., Benyoucef, A., Berenguer, R., Quijada, C., Taleb, S., & Morallon, E. (2012). Lead ion adsorption from aqueous solutions in modified Algerian montmorillonites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-2021-8>

Zengin, A., Candas, A., Crudu, M., Maier, S. S., Deselnicu, V., Albu, L., ... Mutlu, M. M. (2012). Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine-Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers. *Ekoloji*. <https://doi.org/10.5053/ekoloji.2011.823>

Zubieta, C. E. (2010). *Materiales mesoporosos ordenados en la eliminación de contaminantes en*

efluentes textiles (Tesis de Doctorado) (Universidad Nacional del Sur). Retrieved from <https://bit.ly/31Oy32N>

Apéndices

Apéndice A. Toxicidad del Cr^{+6} : Captación, reducción y daño al ADN

En 1985, a partir de estudios epidemiológicos y de mutagenicidad *in vivo*, Connett y Wetterhahn propusieron que el Cr^{+6} puede cruzar la membrana celular en sus formas de cromato oxidando los componentes intracelulares dañando, inclusive, a la maquinaria genética (ADN). En este proceso el Cr^{+6} se reduce a Cr^{+3} debido a la presencia de sustancias orgánicas como: ácido sulfhídrico, azufre, sulfuro de hierro, amonio, nitrito, etc. Quedando ligado a macromoléculas (ADN o proteínas, por ejemplo) o a pequeñas moléculas (glutación, cisteína o nucleótidos) interfiriendo en el funcionamiento normal de la célula. El potencial de reducción de un compuesto es la medida de la facilidad para reducirse; así, para la reducción de Cr^{+6} a Cr^{+3} el potencial de reducción a pH 7.4 (pH de la sangre) es 0.52 V. Esto significa que, siempre que una especie se reduce necesariamente hay otra que se oxida, siempre y cuando su potencial de reducción sea menor a la del cromo y las pequeñas moléculas mencionadas anteriormente son candidatas perfectas para dicho proceso porque son moléculas sulfuradas (Sala et al., 1995).

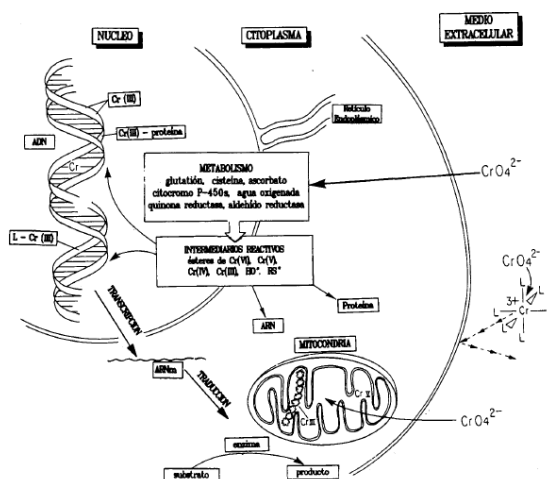


Figura 1-A. Toxicidad del Cr^{+6} : captación, reducción y daño al ADN. Adaptado de Sala et al., (1995).

Apéndice B. Isoterma de adsorción de nitrógeno

A cada residuo se les determinó el área superficial y la distribución de tamaño de poro mediante la fisisorción de N_2 a 77 K. Las isotermas obtenidas (representación del volumen de nitrógeno fisisorbido en el sólido respecto a la presión relativa de nitrógeno) corresponden al proceso de adsorción y desorción del gas en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción. Para determinar el área superficial de los residuos se utilizó el método BET (Brunauer, Emmett y Teller). (Gregg et al., 1967) Para esto las muestras de los residuos ($0,1475 \pm 0,0035$ g) se colocaron a desgasificar durante 12 horas a 60°C luego se introdujeron en el equipo analizador de superficies Micromeritics ASAP 2000 ajustando el equipo para que utilizara el método t-plot desarrollado por De Boer y Lippens para la determinación del área superficial.

El método BET se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción. Estas isotermas informan directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño y forma de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc (Zubieta, 2010).

Hay seis isotermas de adsorción estándares para gases en sólidos como se muestra en la **Figura 1-B**.

El tipo I, se asocia con sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas (por ejemplo, carbón activado, zeolitas moleculares y ciertos tipos de óxidos). La cantidad limitante de adsorción es gobernada por el volumen accesible de microporos en lugar del área superficial interna.

El tipo II, es la forma normal de una isoterma obtenida con un material adsorbente no poroso o macroporoso. Este tipo de isoterma representa una adsorción monocapa-multicapa. El punto B de la **Figura 1-B (II)** es usualmente interpretado como la formación completa de la monocapa y el inicio de una adsorción en multicapas.

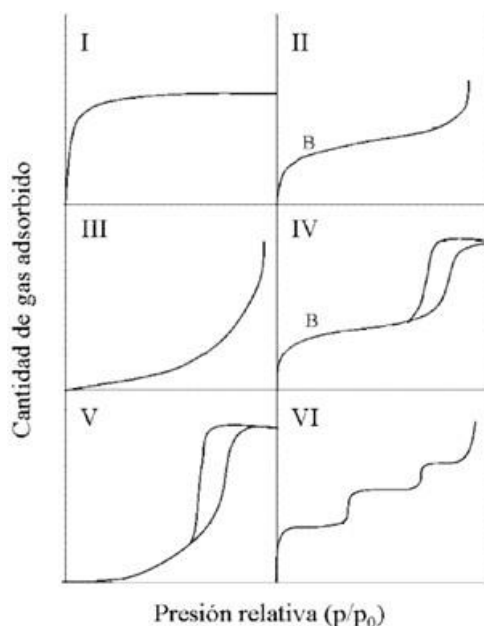


Figura 1-B. Isotermas de Adsorción. Adaptado de Zubieta (Zubieta. 2015)

El tipo III, no es muy común, pero hay un número de sistemas (por ejemplo, nitrógeno en polietileno) que dan isotermas con curvatura gradual. Indica interacciones adsorbato-adsorbentes débiles.

El tipo IV, se caracteriza por una curva de histéresis causada por condensación capilar en mesoporos. Este tipo de isothermas se da en muchos adsorbentes mesoporosos industriales.

Una isoterma tipo V no es común. Está relacionada a la isoterma tipo III en donde las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles. Se obtiene con ciertos adsorbentes porosos.

Una isoterma tipo VI, donde la forma de los escalones depende del sistema y la temperatura, representa una adsorción en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa.

Para la determinación de áreas superficiales, el método BET es ampliamente utilizado, aunque presenta importantes limitaciones principalmente en los sólidos microporosos. Esta teoría permite estimar el área de la superficie de la muestra a partir del volumen de la monocapa. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa (V_m) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales de adsorbato (N_2 en una mezcla N_2/He) comprendidas entre 5 y 20 %. Representando P/P_0 frente a $P/[V(P/P_0)]$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la **ecuación 1** se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$ y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m .

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\left(\frac{p}{p_0}\right)}{\left(\frac{1-p}{p_0}\right) * \left(\frac{1+(C-1)}{p/p_0}\right)} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales) a una presión parcial P de adsorbato, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa (en condiciones normales), P_0 es la presión de saturación de nitrógeno a 77 K y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la **ecuación 2**:

$$S = \frac{V_m AN}{M} \quad (\text{Ec. 2})$$

donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²). Para la determinación del área de microporo De Bóer y Lippens desarrollaron el método de t-plot (Bergadà Miró, 2007).

Apéndice C. Factores que afectan en proceso de adsorción

La adsorción como cualquier proceso de la naturaleza involucra la utilización de una serie de conceptos, supuestos y parámetros que nos permiten entender el fenómeno a mayor profundidad. A continuación, se exponen los factores de mayor relevancia en el presente estudio.

- Espectrofotometría ultravioleta visible. Ley de Lambert-Beer

Los métodos espectroscópicos de análisis están basados en la medida de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por una sustancia; estos se establecen en función de la región del espectro electromagnético que interviene en la técnica. Así, pueden utilizarse regiones como rayos X, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas, etc.

Por su parte la espectrofotometría ultravioleta visible (**UV-Vis**) hace parte de los métodos de absorción que se basan en la disminución de la potencia de un haz de radiación electromagnética al interactuar con una sustancia y como su nombre lo indica hace parte del espectro de la región electromagnética de ultravioleta y visible (200-800 nm) (JoVE Science Education Database, 2019). Dado que los primeros métodos espectroscópicos desarrollados corresponden a la región del visible, estos recibieron la denominación de métodos ópticos, la cual se utiliza todavía con frecuencia. A continuación, se ofrece una breve información sobre la **ley de Lambert-Beer** y la espectrofotometría de absorción en la región visible del espectro.

Si se considera que se dispone de una fuente de radiación que hace llegar a la muestra un haz de radiación, de longitud de onda previamente seleccionada, cuya potencia es P_0 , la muestra de espesor b absorbe una parte de esa radiación incidente, de forma que la potencia del haz disminuye después de atravesar la muestra siendo su nueva potencia P . El cociente entre la potencia de la radiación que sale de la muestra y la de la que incidió sobre ella, se define como transmitancia:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 1})$$

La transmitancia también puede expresarse en tanto por ciento, multiplicando el cociente anterior por 100. Es más frecuente utilizar el concepto de absorbancia, o densidad óptica, que se define como el logaritmo de la transmitancia cambiado de signo:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log(T) \quad (\text{Ec. 2})$$

Al incidir radiación electromagnética visible sobre la materia puede ser totalmente absorbida o reflejada. En el primer caso el objeto aparecerá de color negro y en el segundo de color blanco. Puesto que nosotros percibimos los objetos por medio de la luz reflejada, si hacemos incidir un haz de luz blanca (que contiene todas las longitudes de onda) sobre un objeto, éste absorberá ciertas longitudes de onda y reflejará otras, siendo éstas últimas las responsables del color.

La absorbancia está relacionada con la concentración de la sustancia, **C**, por la **ley de Lambert-Beer**, que se resume con la **ecuación 3**, donde **C** se expresa en unidades de concentración (mol/L, ppm, etc.), **b** es la longitud del camino óptico (anchura de la célula que contiene la disolución de la sustancia) y se expresa en cm, y ϵ es la absortividad molar, propiedad característica de cada sustancia correspondiente a la cantidad de radiación que absorbe a una longitud de onda determinada por unidad de concentración, siendo sus unidades $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (téngase en cuenta que la absorbancia no tiene unidades). Para poder aplicar la **ley de Lambert-Beer** es necesario seleccionar previamente una longitud de onda puesto que tanto **A** como ϵ varían con ella. Para ello se obtiene previamente el espectro de absorción de la sustancia, que consiste en una representación de los valores de absorbancia frente a la longitud de onda expresada en nanómetros (nm).

$$A = \epsilon b C \quad (\text{Ec. 3})$$

Del espectro de absorción puede seleccionarse el valor de longitud de onda para el cual la absorbancia es máxima. Si bien la **ley de Lambert-Beer** indica que a una representación gráfica de la absorbancia frente a la concentración le correspondería una línea recta, esto sólo tiene lugar para disoluciones diluidas, por ello, no es conveniente utilizar la expresión matemática directamente, sino construir en cada caso la recta de calibrado que confirme que la ecuación de Lambert-Beer se cumple en el intervalo de concentraciones en el que se trabaja. Esta recta se construye midiendo la absorbancia de una serie de disoluciones de concentración perfectamente conocida (Harris, 2001; Higson, 2007).

- Punto de Carga Zero (PCZ)

Cuando entra en contacto un sorbente sólido de cualquier tipo, con una solución acuosa, se genera una carga en la superficie del sorbente como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales en la superficie, esa carga superficial se denomina potencial Z y es función del tipo de iones presentes, las características de la superficie, la naturaleza del sólido y el pH de la solución. La distribución de la carga superficial con respecto al pH de la solución es una información importante, ya que ayuda a explicar la sorción de iones y a elucidar el mecanismo de sorción, para esto es necesario tener en cuenta el punto de carga cero (PCZ), que corresponde al pH en el cual la carga neta de la superficie es cero. Las concentraciones de H^+ y OH^- retenidos sobre la superficie son iguales en el PCZ y por tanto la carga de la superficie es neutra, de esta manera la carga superficial del material es positiva para valores de pH menores al PCZ, neutra cuando el pH es igual al PCZ y negativa para valores de pH mayores al PCZ. El punto de carga cero de un sorbente es ácido cuando la concentración de sitios ácidos es mayor que la de los sitios básicos (Leyva, 2007).

- Movilidad Electroforética

Cuando se aplica un campo eléctrico a través de un medio dado, los solutos cargados o partículas suspendidas en el electrolito son atraídos hacia el electrodo de carga opuesta. Las fuerzas viscosas que actúan sobre el componente tienden a oponerse a este movimiento. Cuando se alcanza el equilibrio entre estas dos fuerzas opuestas, los solutos o partículas se mueven con velocidad constante. La velocidad depende de factores como la intensidad del campo eléctrico o el gradiente de voltaje, la constante dieléctrica del medio, la viscosidad del medio y el potencial Z de las partículas. La movilidad electroforética, μ ($\mu\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), es la velocidad electroforética observada, v ($\mu\text{m}/\text{s}$), dividida por la intensidad del campo eléctrico, E (V/cm); la velocidad electroforética es la distancia de migración dividida por el tiempo, también llamada velocidad de migración. Las movilidades a veces se expresan con un signo negativo, porque la migración de los solutos o partículas generalmente ocurre en la dirección opuesta al campo electroforético (que se toma como referencia) (Charcosset C., 2014).

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (\text{Ec. 4})$$

La movilidad electroforética de los solutos cargados, incluidas las proteínas, se predice utilizando la teoría de Debye-Hückel-Henry (O'Connor, Pratt, & Stevens, 1996). Esta teoría es válida solo para partículas esféricas no conductoras con bajos potenciales zeta, con iones presentes en la doble capa eléctrica que se comportan como cargas puntuales. La teoría de Debye-Hückel-Henry da la movilidad como:

$$\mu = \frac{ze}{6\pi\eta r} \frac{f(\kappa r)}{(1 + \kappa r)} \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde z es la carga neta (sin dimensiones), e la carga elemental (C), r el radio de la partícula (m), la viscosidad ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) y $f(\kappa r)$ es el factor de corrección de Henry, que tiene valores entre 1 y 1.5.

El parámetro Debye-Hückel, k , está definido por:

$$\kappa^2 = \frac{2e^2 N_A I}{\epsilon k T} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde N_A es la constante de Avogadro (kmol^{-1}), I es la fuerza iónica (kmol m^{-3}), ϵ es la permitividad ($\text{J}^{-1} \text{C}^2 \text{m}^{-1}$), k es la constante de Boltzmann (J K^{-1}), y es T la temperatura. O'Brien y White (1978)(O'Brien & White, 1978) obtuvieron una solución más rigurosa a las ecuaciones que describen la movilidad electroforética de una partícula esférica rígida con una densidad de carga uniforme. Las predicciones de este modelo coinciden con las de la teoría de Debye-Hückel-Henry para sistemas con potenciales Z inferiores a 25 mV (Charcosset C., 2014).

- Cinética y equilibrio del proceso de adsorción

Como la biosorción es un equilibrio sólido – líquido, es necesario realizar dicho contacto bien sea por métodos discontinuos, semicontinuo o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado en tanques de agitación o en flujo continuo; en el modelo discontinuo (batch o Tanque agitado) el biosorbente granulado se pone en contacto con la disolución que contiene la sustancia a remover, manteniéndolo en suspensión con agitación en un grado tal que asegure homogeneidad y buena transferencia de materia entre la fase sólida y líquida; una vez se alcanza el tiempo de equilibrio, es decir, el tiempo en el cual la superficie del biosorbente se satura con el adsorbato, por ende, se detiene el proceso de adsorción, el sistema puede ser separado mediante procesos como decantación, filtración, centrifugación, etc., la evaluación del efecto del

tiempo de contacto necesario para alcanzar el equilibrio como paso previo al estudio de la cinética de biosorción es fundamental ya que contribuye a determinar la naturaleza del proceso (Barrera et al., 2004).

La cinética de equilibrio del proceso es analizada usando modelos empíricos. La cuantificación de la cantidad de adsorbato adherida al biosorbente es determinada usando la siguiente relación planteada por *Oliveira, Franca, Alves, & Rocha, 2008*.

$$q_{eq} = (C_0 - C_{eq}) \frac{V}{W} \quad (\text{Ec. 7})$$

Donde q_{eq} es la cantidad de adsorbato adherido en la superficie del biosorbente cuando se alcanza el equilibrio expresada en (mg/g), C_0 y C_{eq} son las concentraciones iniciales y de equilibrio del adsorbato en (mg/L), V es el volumen total de la solución usada en litros (L) y W es la masa del biosorbente adicionada a la solución en gramos (g).

El equilibrio que se establece entre el adsorbato que queda en la solución y las moléculas de este adheridas en la superficie del biosorbente puede ser representado mediante isothermas de adsorción. Existen diversos modelos teóricos, sin embargo, los más comunes son los modelos de *Langmuir* y *Freundlich*. Los modelos interpretativos de la biosorción en solución son descripciones matemáticas de la distribución en el equilibrio de las sustancias entre la fase líquida y la fase sólida. Las isothermas de adsorción se definen como la relación matemática entre la masa del soluto retenido por unidad de masa del sorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante.

- Modelo de Langmuir

El modelo de *Langmuir* se desarrolló teóricamente y tiene como base las siguientes suposiciones: La sorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del sorbente, únicamente una molécula del sorbato se sorbe o une sobre cada sitio, no existe interacción entre las moléculas retenidas adyacentes y el calor de sorción es el mismo para todos los sitios (Oliveira et al., 2008). Este modelo se representa matemáticamente como:

$$q_{eq} = \frac{K_L * q_{max} * C_{eq}}{1 + (K_L * C_{eq})} \quad (\text{Ec. 8})$$

Donde q_{max} es la constante de *Langmuir* que denota la capacidad máxima de adsorción del biosorbente en [mg/g] y K_L es la constante de *Langmuir* que indica la afinidad por los sitios activos por parte del adsorbato y con el calor de adsorción expresada en (L /mg) (Xue et al., 2018).

Linealizando la **ecuación 8**, pueden obtenerse las constantes específicas de la isoterma despejando el intercepto y la pendiente:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \left(\frac{1}{q_{max}} \right) + \left(\frac{1}{K_L * q_{max}} \right) \left(\frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (\text{Ec. 9})$$

- Modelo de Freundlich

El modelo de *Freundlich*, es otro modelo ampliamente usado en sistema líquido-sólido, supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que las posiciones de sorción tienen distintas afinidades, ocupando primero las de mayor afinidad y luego el resto. Este modelo tiene en cuenta las siguientes hipótesis: no hay quimisorción y no hay interacción entre moléculas (Oliveira et al., 2008). Matemáticamente este modelo se describe así:

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde (K_f) es la constante de *Freundlich* relacionada con la capacidad de adsorción del biosorbente y n es la constante de *Freundlich* que indica la intensidad de la adsorción.

$$\ln q_{eq} = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \ln C_{eq} \quad (\text{Ec. 11})$$

- Parámetros Termodinámicos.

La ecuación de Van't Hoff describe la relación del cambio en la constante de equilibrio de un proceso con el cambio en la temperatura; es por esto que se ha utilizado para estudiar las funciones de estado termodinámicos, como la energía libre de Gibbs (ΔG^0), la variación de la entalpía (ΔH^0) y la variación de la entropía (ΔS^0), son los más importantes para evaluar la viabilidad y la naturaleza del proceso de adsorción. (Sarin, Singh, & Pant, 2006) Los valores de ΔG^0 , ΔH^0 y ΔS^0 pueden ser calculados mediante las siguientes ecuaciones:

$$\ln(K_L) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Ec. 12})$$

$$\Delta G^0 = -RT * \ln(K_L) \quad (\text{Ec. 13})$$

Donde K_L es la constante de Langmuir expresada en unidades de Litros /moles (L/mol). (Xue et al., 2018)

Apéndice D. Metodología para determinar el porcentaje de celulosa y lignina de residuos lignocelulósicos

Para determinar el porcentaje de lignina y celulosa el primer paso fue realizar la extracción acuosa con el fin de extraer materiales lignocelulósicos como sales minerales, almidón, sustancias péptidas, colorante y algunos azúcares, posterior a esto se hizo la extracción orgánica que tiene como finalidad de extraer componentes orgánicos principalmente ceras, grasas, resinas, aceites y taninos. La experimentación empleada se describe a continuación.

- **Porcentaje de humedad**

Para determinar este porcentaje se tomó 1 g del residuo y se colocó en el horno a 60°C por 2 h, transcurrido este tiempo el residuo se sacó y se pesó, se volvió a introducir al horno y este se pesó cada 20 min hasta que el peso permaneciera constante. La ecuación utilizada para determinar el porcentaje de humedad es la siguiente:

$$\%Humedad: \frac{Masa\ inicial - Masa\ seca}{Masa\ inicial} * 100 \quad (Ec. 1)$$

- **Extracción acuosa**

Esta extracción se realizó con un montaje soxhlet de 250 mL. Una vez armado el montaje se elaboró un cartucho de material papel cualitativo con el fin de adicionar el sólido en este para insertarlo en el montaje; se le adiciono 100 mL de agua destilada y 10 mg del residuo; las condiciones de operación fueron 100°C y 360 rpm. La duración del proceso variaba para cada uno de los desechos ya que el indicativo de la finalización de esta extracción es que el agua que está en contacto con el sólido no muestre coloración aparente. Una vez terminada la extracción se sacó el cartucho que contiene el sólido y se dejó secar toda la noche en el cámara de extracción.

- Extracción Orgánica

La extracción orgánica se realizó con un montaje soxhlet de 250 mL. Una vez armado el montaje se adiciono el cartucho procedente de la extracción acuosa y se adiciono una solución de Etanol/Tolueno con una relación de 1:2 en volumen; las condiciones de operación fueron 420 rpm y 100°C. al igual que el proceso anterior el indicativo de la finalización es que la solución de Etanol/Tolueno no muestre color aparente. Una vez terminada la extracción se sacó el cartucho que contiene el sólido y se dejó secar toda la noche en el cámara de extracción.

- Determinación del porcentaje de lignina

Se colocó 1 g de solido resultante de los procesos anteriores en un Erlenmeyer de 50 mL, este solido se colocó en contacto con 15 mL de una solución de H₂SO₄ al 72% de concentración, esta mezcla se revolvió durante 1 min y se dejó reposar durante 2 h bajo agitación manual frecuente a condiciones de temperatura entre 18-20 °C, para mantener esta condición constante fue necesario hacer un baño de agua con hielo. Transcurridas las 2h la mezcla se transfirió a un vaso precipitado de 500 mL y se adiciono 360 mL de agua destilada con el fin de disminuir la concentración de la solución a 3%, posterior a esto, la solución se dejó bajo temperatura constate de 100°C hasta que la solución no mostrara coloración aparente, luego de esto la solución se dejó reposar por 1 hora y luego se filtró con un filtro de papel grado 389 de la casa comercial BOECO Germany, el sólido resultante de la filtración se secó toda la noche en la cámara de extracción. La ecuación utilizada para determinar el porcentaje de lignina fue la siguiente:

$$\%Lignina = \frac{Masa\ resultante\ del\ filtro * 100\%}{Masa\ inicial\ del\ desecho} \quad (Ec. 2)$$

- Determinación del porcentaje de celulosa

Para determinar el porcentaje de celulosa de cada residuo primero se determinó la cantidad de holocelulosa, para esto se tomó 1 g del sólido resultante de la extracción orgánica y se colocó en un Erlenmeyer de 50 mL y se agregaron 29 mL de hipoclorito de sodio grado comercial y 2,4 mL de ácido acético glacial, esta solución se tapó con un vidrio reloj y se introdujo en un baño de agua entre 70°C-80°C; transcurrida una hora se volvió agregar la misma cantidad de hipoclorito de sodio (29 mL) y de ácido acético glacial (2,4 mL) con el fin de que el sólido mostrara una apariencia blancuzca, cuando el sólido se tornó blanco se retiró el Erlenmeyer del baño y se colocó en un baño de agua con hielo y se dejó en este baño por 1 h, transcurrida 1 h la solución se filtró con un filtro de papel, a la fibra de Holocelulosa que quedo en el filtro se le agregaron 20 mL de agua destilada con el fin de retirarle el exceso de hipoclorito de sodio, esta fibra se colocó en un vidrio reloj el cual se dejó toda la noche en la cámara e extracción para que se secase la holocelulosa.

Para determinar el porcentaje de celulosa se colocó en contacto 0,2141 g de Holocelulosa con 2,6 mL de una solución Hidróxido de Sodio al 17,5% (primero se agregaron 1,1 mL al sólido y cada 5 min se agregaron 0,5 mL hasta completar los 2,6 mL), transcurrido 30 min se agregó 3,5 mL de agua destilada con el fin de disminuir la concentración de la solución hasta 8,3%, esta mezcla se filtró con un filtro. y al solido resultante se le agregaron 2,2 mL de ácido acético glacial con una concentración de 10%, luego de esto se hicieron lavados al solido hasta que el pH del filtrado fuera neutro, el sólido que quedo en el filtro se colocó en un vidrio reloj el cual se dejó toda la noche en la cámara de extracción para que se secase la holocelulosa. La ecuación para determinar el porcentaje de celulosa fue la siguiente:

$$\%Celulosa: \frac{\text{Muestra seca (g)}}{\text{Masa inicial de Holocelulosa} - \frac{\%Humedad \text{ de Holocelulosa}}{100}} * \%Holocelulos \quad (\text{Ec. 3})$$

Apéndice E. Remoción de compuestos hidrosolubles de los residuos agroindustriales a través de lavados sucesivos

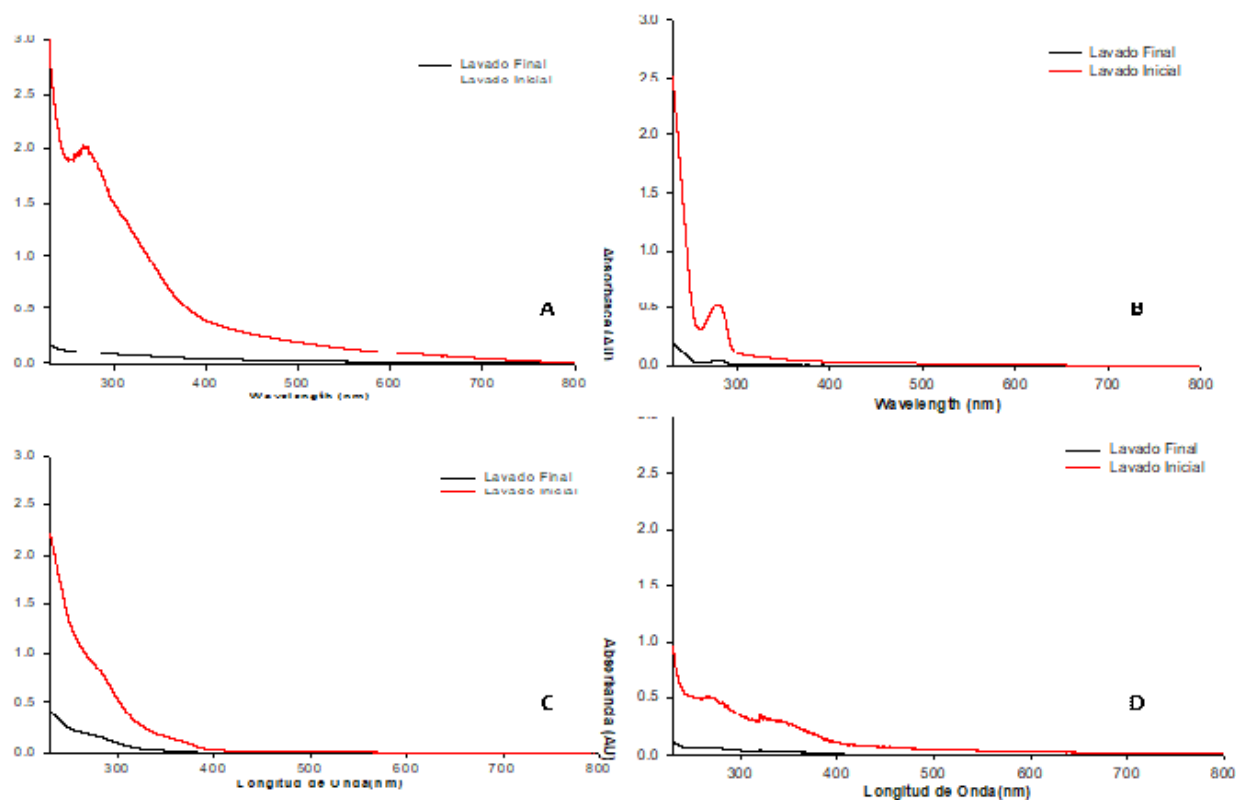


Figura 1-E. Espectros de absorción de las soluciones remanentes de los lavados con agua desionizada de **A)** Cáscara de Maracuyá, **B)** Semilla de Aguacate, **C)** Residuos de mora y **D)** Ectodermis del Nopal (*Opuntia Ficus Indica*)

Apéndice F. Espectros de absorción del Cr^{+6} acomplexado con 1,5-difenilcarbazida a diferentes concentraciones (1-12 ppm)

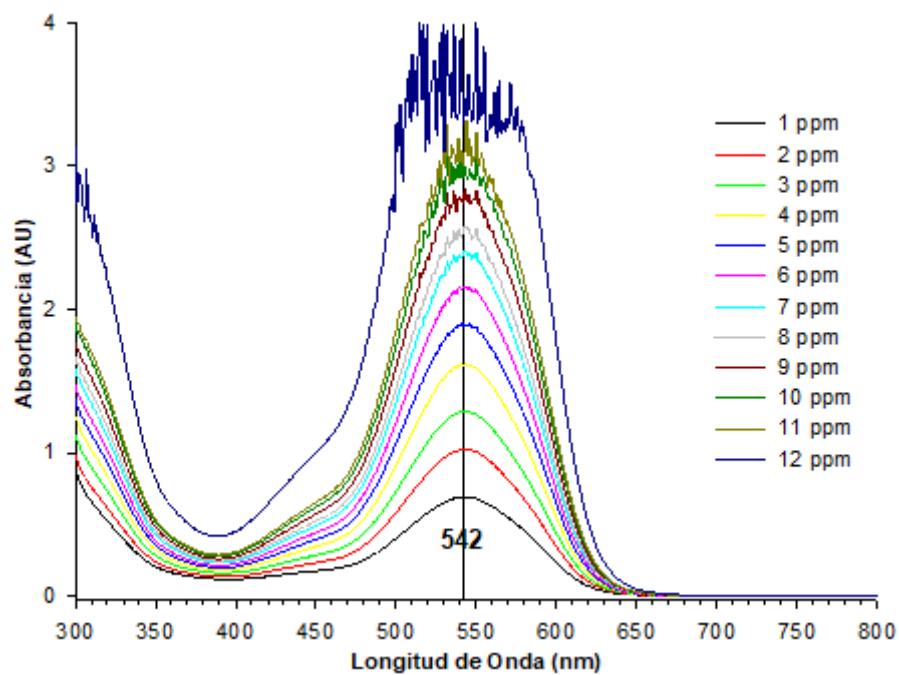


Figura 1-F. Espectros de absorción del Cr^{+6} acomplexado con 1,5-Difenilcarbazida a diferentes concentraciones (1-12 ppm).

Apéndice G. Cinéticas de adsorción de los residuos con sus respectivas desviaciones estándar

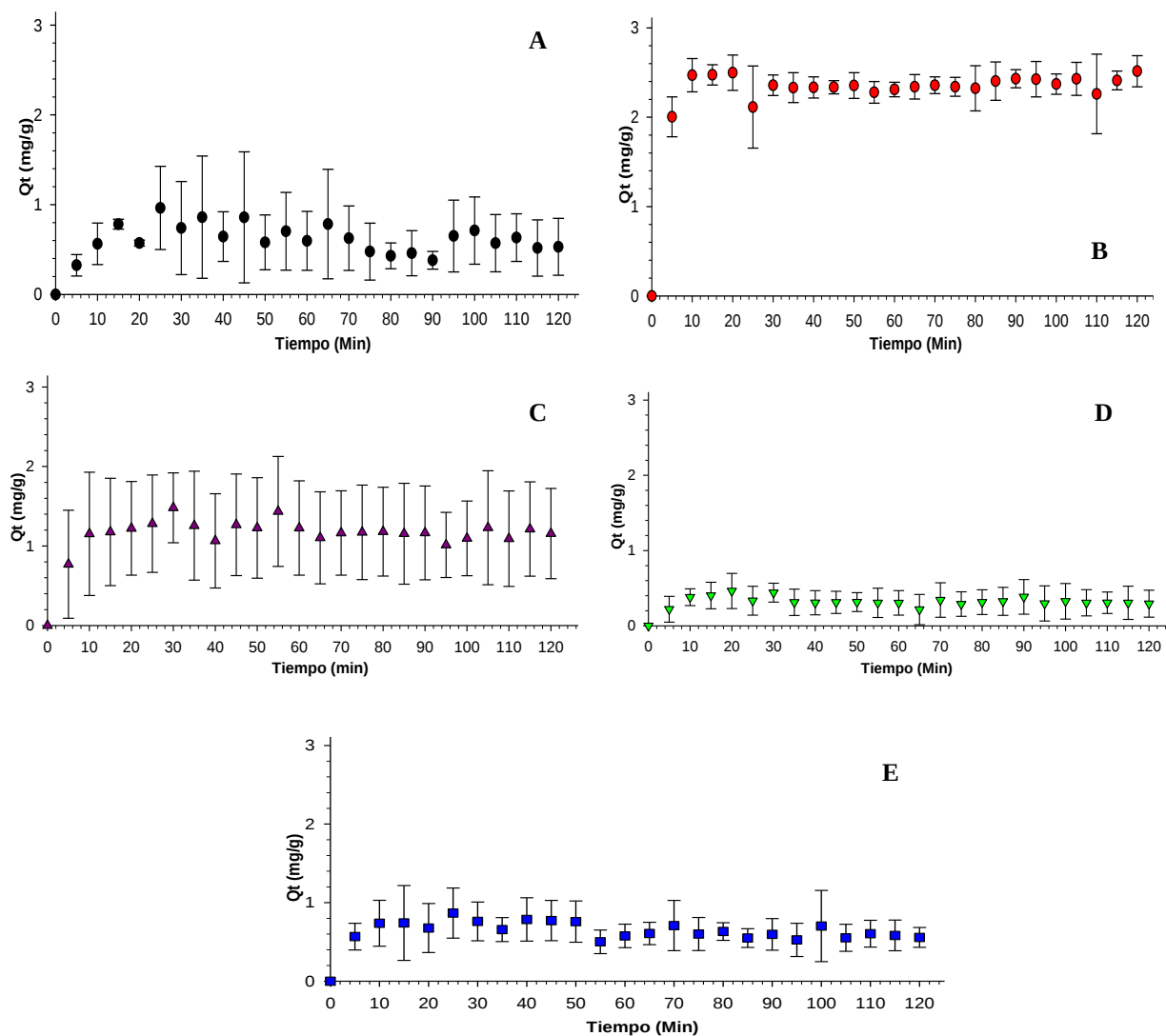


Figura 1-G. Cinéticas de adsorción de Cr^{+6} en la A) Borra de Café (BC), B) Residuos de Mora (RM), C) Semillas de Aguacate (SA), D) Ectodermis del Nopal (EN) y E) Cáscaras de Maracuyá (CM)).

Apéndice H. Termodinámica de los residuos agroindustriales a las diferentes temperaturas de estudio

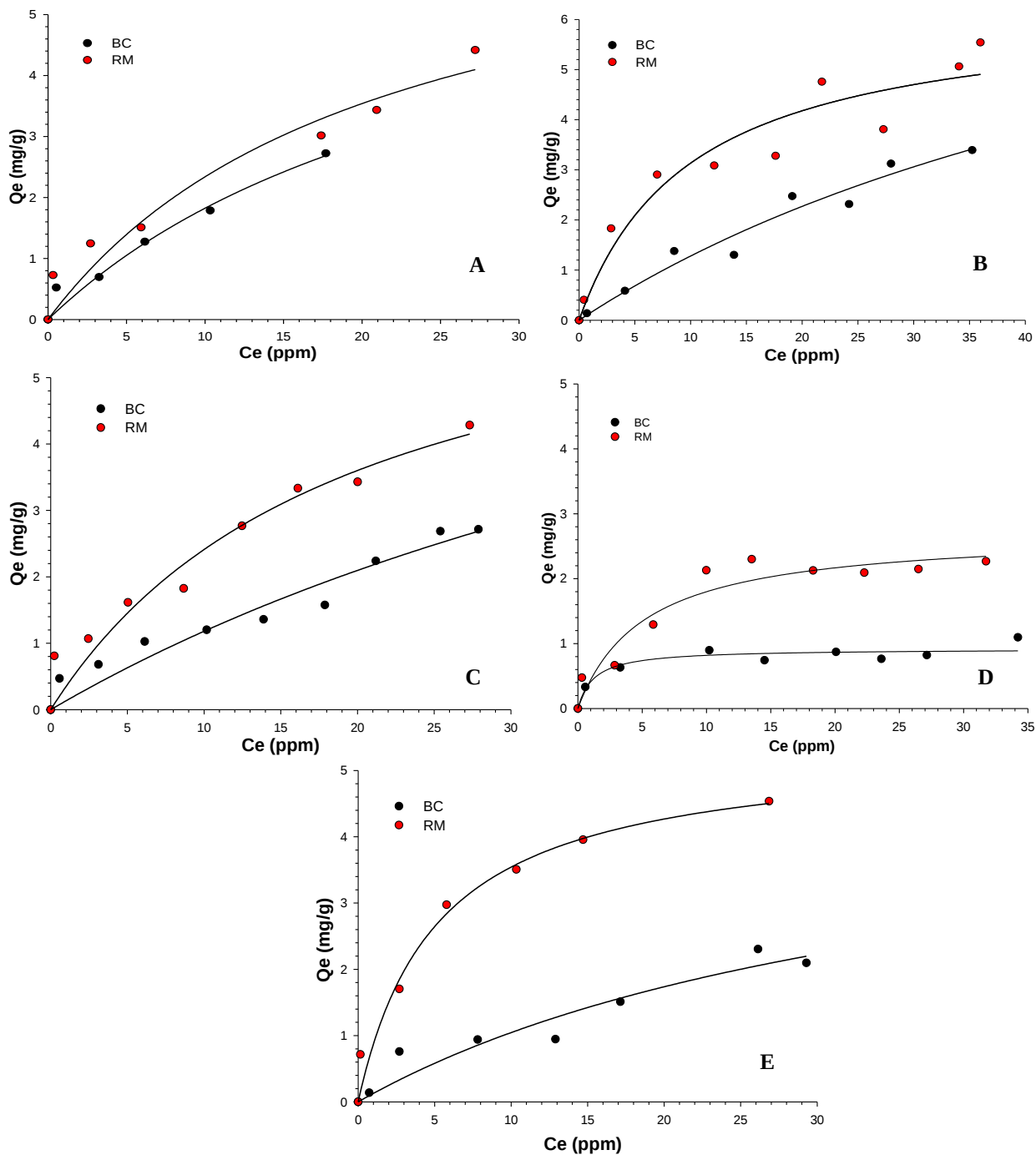


Figura 1-H. Isotermas de adsorción de Cr^{+6} sobre Borra de Café (BC) y sobre Residuos de Mora (RM) ajustadas al modelo de *Langmuir* para un pH de 5,5 y una temperatura de A) 30°C, B) 37,5 °C, C) 45°C, D) 52,5 °C y E) 60°C.