

Título del Proyecto: COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ELIMINACION DE CROMO (VI) CONTENIDO EN AGUAS A NIVEL DE LABORATORIO A TRAVES DE LAS PROPIEDADES DE RESIDUOS PROVENIENTES DE UNA AGROINDUSTRIA POR MEDIO DE LA TECNICA DE BIOSORCION

	ESTUDIANTE 1	ESTUDIANTE 2	ESTUDIANTE 3
APELLIDOS:	Valbuena Gallego		
NOMBRE:	Nicole Tatiana		
CODIGO:	2114051		
E-MAIL:	nicole.valbuena@usantotomas.edu.co		
TELEFONO:	3187854554		

	DIRECTOR	CODIRECTOR
NOMBRE:	Rafael G. Barragán G.	
PROFESIÓN:	Biólogo Marino	
MATRICULA PROFESIONAL:	N.A.	
E-MAIL:	rafaelbarragan@usantotomas.edu.co	
TELEFONO:	N.A.	

Resumen:

El presente proyecto consistió en la obtención de biosorbentes con diferentes tamaños de partícula a partir de la modificación de residuos agroindustriales para ser probados y comparados en la adsorción de Cr (VI) contenido en muestras de agua sintética. Se realizó una caracterización de estos adsorbentes por medio de la técnica de espectrofotometría DRIFT donde se determinaron la presencia de grupos funcionales como alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres y éteres, que tenían una interacción con los iones cromato formando puentes de hidrógeno. Se realizaron experimentos cinéticos y en el equilibrio para determinar cantidades adsorbidas de Cr (VI) y posterior ajuste de los datos a los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich y modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y difusión en el film líquido utilizados para determinar selectividad, capacidad total, afinidad y velocidades de reacción de estos adsorbentes, donde se pudo evidenciar que para el menor tamaño de partícula se dieron las eficiencias más altas, siendo mejores para la piña. Las frutas que mejor se ajustaron a modelos de isotermas fueron mora y lulo, sin embargo la piña no logró ajustarse a los modelos que pueden explicar mejor los mecanismos de adsorción. Finalmente a partir de los resultados obtenidos se establecieron los impactos ambientales, sociales y económicos que tienen tanto la técnica y su posible implementación a nivel industrial.

Nicole T. Valbuena G.
C.C. 1033759717

Rafael G. Barragán G.
c.c.

**COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ELIMINACION DE CROMO (VI)
CONTENIDO EN AGUAS A NIVEL DE LABORATORIO A TRAVES DE LAS
PROPIEDADES DE RESIDUOS PROVENIENTES DE UNA AGROINDUSTRIA
POR MEDIO DE LA TECNICA DE BIOSORCION**

NICOLE TATIANA VALBUENA GALLEG0

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISION DE INGENIERIAS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
COMITÉ DE GRADOS
BOGOTÁ D.C.
2016**

**COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE ELIMINACION DE CROMO (VI)
CONTENIDO EN AGUAS A NIVEL DE LABORATORIO A TRAVES DE LAS
PROPIEDADES DE RESIDUOS PROVENIENTES DE UNA AGROINDUSTRIA
POR MEDIO DE LA TECNICA DE BIOSORCION**

NICOLE TATIANA VALBUENA GALLEGO

Proyecto de Grado

**MSc. Rafael G. Barragán G.
Director Trabajo de Grado**

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
DIVISION DE INGENIERIAS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
COMITÉ DE GRADOS
BOGOTÁ D.C.
2016**

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág4 de 58

Dedico este trabajo a mis padres, ya que sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible. Por la infinita paciencia que tuvieron durante todo este proceso que ha resultado satisfactorio.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág5 de 58

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis padres por su apoyo infinito.

Al profesor Rafael Barragán por todo su apoyo durante este proceso, por soñar y emocionarse conmigo y por enseñarme a amar lo que hago.

Al profesor Juan Carlos Torres por enseñarme el significado de la palabra disciplina y el trabajo responsable, por sus grandes enseñanzas y por creer en este proyecto que tantos frutos está dando.

A los profesores del 205 F por su grata compañía durante este proceso.

Al Departamento de química de la Universidad Nacional de Colombia y a la facultad de Ingeniería Ambiental de la Universidad Sergio Arboleda por el apoyo prestado en laboratorios.

Contenido

RESUMEN	10
ABSTRACT	10
INTRODUCCIÓN	11
1. OBJETIVOS	12
1.1. GENERAL	12
1.2. ESPECÍFICOS	12
2. MARCO TEORICO	12
2.1. Residuos de frutas y verduras como biosorbentes	12
2.2. Biosorción	13
2.3. Factores que afectan la biosorción	14
2.4. Mecanismos de Biosorción	15
2.4.1. Adsorción física	16
2.4.2. Quimisorción	16
2.4.3. Complejación	16
2.4.4. Quelación	16
2.4.5. Intercambio Iónico	17
2.5. Tipos de experimento	17
2.6. Cromo (VI)	20
2.7. Técnicas analíticas	21
2.7.1. Método Colorimétrico para detección de Cromo hexavalente	21
2.7.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFT)	21
2.8. Reactivo de Fenton	22
2.9. Frutas	22
2.9.1. Lulo	22
2.9.2. Mora	23
2.9.3. Piña	23
3. METODOLOGÍA	24

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág7 de 58

3.1. Materiales y Equipos.....	24
3.2. Preparación de biosorbentes y activación química.....	24
3.2.1. Diseño Experimental Termodinámico - Equilibrio.....	26
3.2.2. Desarrollo del Experimento Termodinámico o en el Equilibrio	28
3.2.3. Modelos Isotermas de adsorción.....	31
3.2.4. Diseño Experimental Cinético	31
3.2.5. Desarrollo del Experimento Cinético	33
3.2.6. Modelos Cinéticos	33
3.2.7. Caracterización del biosorbente por medio de espectrofotometría	
DRIFT	34
4. DESARROLLO CENTRAL	34
4.1. RESULTADOS Y ANALISIS	34
4.1.1. Experimento Termodinámico.....	34
4.1.1.1. Mediciones.....	34
4.1.1.2. Modelos Isotermas de adsorción.....	35
4.1.2. Experimento cinético.....	38
4.1.2.1. Mediciones.....	39
4.1.2.2. Modelos Cinéticos.....	39
4.1.3. Espectrofotometría DRIFT	43
4.1.4. Efectos ambientales, sociales y económicos.....	49
5. IMPACTO SOCIAL, HUMANÍSTICO Y AMBIENTAL DEL PROYECTO	51
6. CONCLUSIONES.....	51
7. RECOMENDACIONES.....	52
8. BIBLIOGRAFÍA.....	53

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág8 de 58

LISTA DE CUADROS

Cuadro 1. Modelos isotermas de adsorción	18
Cuadro 2. Diluciones utilizadas para cada adsorbente	29
Cuadro 3. Eficiencias de Remoción de Cr (VI) en el equilibrio	35
Cuadro 4. Constantes Isotermas de adsorción	36
Cuadro 5. Eficiencias de Remoción de Cr (VI) al tiempo t	39
Cuadro 6. Constantes de velocidad, modelos cinéticos	40
Cuadro 7. Pasos de adsorción asociados a modelos cinéticos	41
Cuadro 8. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Lulo	45
Cuadro 9. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Mora.....	47
Cuadro 10. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Piña	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Residuos Mora de Castilla	25
Figura 2. Residuos secados en el horno.....	25
Figura 3. Biomasa tamizada.....	26
Figura 4. Activación Química, Reactivo de Fenton	26
Figura 5. Diseño experimental Termodinámico. Entre paréntesis el número de puntos. En blanco dentro de la caja la concentración de Cr (VI). En amarillo dentro de la caja la cantidad de masa adsorbente.....	27
Figura 6. Adsorbente (1,000 g) para experimento termodinámico	28
Figura 7. Agitación a 250 rpm, biosorbentes con Cr (VI).....	29
Figura 8. Filtración de muestras	29
Figura 9. Patrones de la Curva de Calibración.....	30
Figura 10. Espectrofotómetro UV-Vis.....	30
Figura 11. Diseño Experimental Cinético.....	32
Figura 12. Isoterma de Langmuir 300 μm y 600 μm	¡Error! Marcador no definido.
Figura 13. Isoterma de Freundlich 300 μm y 600 μm	38
Figura 14. Isoterma de Dubinin-Radushkevich 300 y 600 μm	38
Figura 15. Modelos pseudo segundo orden	42
Figura 16. Modelo difusión intrapartícula.....	42
Figura 17. Modelo difusión en el film líquido	43
Figura 18. Espectro Infrarrojo Lulo (a) sin modificar (b) modificado(c) Con Cr (VI).....	44
Figura 19. Espectro Infrarrojo Mora (a) sin modificar (b) modificada (c) con Cr (VI)	46
Figura 20. Espectro Infrarrojo Piña (a) sin modificar (b) modificada (c) con Cr (VI)	48

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág9 de 58

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación (1). Modelo de Langmuir	¡Error! Marcador no definido.
Ecuación (2). Modelo de Freundlich.....	¡Error! Marcador no definido.
Ecuación (3). Modelo de Branauer (BET)	¡Error! Marcador no definido.
Ecuación (4). Modelo de Dubinin-Radushkevich.....	¡Error! Marcador no definido.
Ecuación (5). Modelo de pseudo primer orden	19
Ecuación (6). Modelo integrado de pseudo primer orden.....	19
Ecuación (7). Modelo de pseudo segundo orden.....	19
Ecuación (8). Modelo integrado de pseudo segundo orden	20
Ecuación (9). Modelo de difusion intrapartícula	20
Ecuación (10). Modelo de difusión en el film líquido	20
Ecuación (11). Calculo de Volumen y concentración	28

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág10 de 58

RESUMEN

El presente proyecto consistió en la obtención de biosorbentes con diferentes tamaños de partícula a partir de la modificación de residuos agroindustriales para ser probados y comparados en la adsorción de Cr (VI) contenido en muestras de agua sintética. Se realizó una caracterización de estos adsorbentes por medio de la técnica de espectrofotometría DRIFT donde se determinó la presencia de grupos funcionales como alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres y éteres, que tenían una interacción con los iones cromato formando puentes de hidrógeno. Se realizaron experimentos cinéticos y en el equilibrio para determinar cantidades adsorbidas de Cr (VI) y posterior ajuste de los datos a los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich y modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y difusión en el film líquido utilizados para determinar selectividad, capacidad total, afinidad y velocidades de reacción de estos adsorbentes, donde se pudo evidenciar que para el menor tamaño de partícula se dieron las eficiencias más altas, siendo mejores para la piña. Las frutas que mejor se ajustaron a modelos de isothermas fueron mora y lulo, sin embargo la piña no logró ajustarse a los modelos que pueden explicar mejor los mecanismos de adsorción. Finalmente a partir de los resultados obtenidos se establecieron los impactos ambientales, sociales y económicos que tienen tanto la técnica como la posible implementación de la misma a nivel industrial.

Palabras clave: biosorción, cromo hexavalente, modelos de adsorción, residuos agroindustriales

ABSTRACT

This project consisted in obtaining biosorbents with different particle sizes from the modification of agro-industrial waste to be tested and compared in the adsorption of Cr (VI) content in samples of synthetic water. A characterization of these adsorbents was performed by spectrophotometry DRIFT, the presence of functional groups such as alcohols, carboxylic acids, esters and ethers, having an interaction with chromate ions to form hydrogen bonds were determined. Kinetic and equilibrium experiments were performed to determine adsorbed amounts of Cr (VI) and subsequent adjustment of the data models of adsorption isotherms Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich and kinetic models of pseudo-second order, intraparticle diffusion and diffusion the liquid film used to determine selectivity, total capacity, affinity and reaction rates of these adsorbents, where it was evident that for smaller particle size the highest efficiencies are given, being better for pineapple. The fruits that best fitted to models isotherms were blackberry and lulo, pineapple however failed to adjust to the models that can better explain the mechanisms of adsorption. Finally, from the results of the environmental, social

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág11 de 58

and economic impacts that have both the technique and its possible implementation at industrial level were established.

INTRODUCCIÓN

El cromo y sus compuestos son ampliamente utilizados en muchas industrias para diferentes procesos productivos, tales como acabado de metales, colorantes, pigmentos, tintas, vidrio, cerámica y algunos pegamentos. También se utiliza en las industrias de curtido al cromo, textiles, teñido y conservación de la madera[1]. El efluente de estas industrias puede contener concentraciones muy altas de cromo hexavalente Cr (VI) el cual es considerado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) como un agente cancerígeno potente, que modifica el proceso de transcripción del ADN causando importantes aberraciones cromosómicas [2]. Al afectar las poblaciones naturales, la presencia de Cr (VI) en el agua provoca problemas ambientales importantes[3].

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) recomienda que los niveles de Cr Total incluyendo Cr⁻³ y Cr⁻⁶ en el agua potable deben ser inferiores a 0,1 mg / L. En consecuencia, la eliminación de Cr (VI) de las aguas residuales industriales se ha convertido en un tema de investigación de gran interés en los últimos tiempos [1].

Varios métodos son utilizados para eliminar el cromo de las aguas residuales industriales. Estos incluyen el intercambio iónico, precipitación electroquímica, la extracción con disolvente, separación por membrana, la cementación, y la evaporación entre otros [4]. Sin embargo, muchas de estas técnicas resultan ser poco eficientes a escala industrial, ya que requieren de una alta inversión de capital, resultan ser muy costosas durante su operación [5, 6, 7]y pueden dar lugar a problemas ambientales por la eliminación de residuos [4].

En los últimos años la investigación de la biosorción se ha centrado en el uso de la biomasa disponible que puede acumular metales pesados. Este enfoque implica el uso de materiales biológicos que forman complejos con iones metálicos utilizando sus ligandos (quelantes) o grupos funcionales [4]. Este proceso se puede aplicar como una forma rentable de tratamiento de aguas residuales industriales con lo cual la calidad del agua se puede mejorar y en consecuencia, muchas investigaciones se han centrado en la identificación de materiales biológicos que pueden eliminar metales pesados de ambientes acuosos. Estos materiales son reconocidos como biosorbentes y la unión de metales por biomasa se conoce como biosorción.

El trabajo aquí presentado, compara el potencial de tres tipos de residuos provenientes de una procesadora de frutas, para remover por medio de la técnica de biosorción el cromo hexavalente contenido en soluciones sintéticas preparadas

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág12 de 58

en laboratorio. Después de secar, triturar y activar químicamente los residuos, se llevaron a cabo experimentos termodinámicos y cinéticos. A partir de los resultados obtenidos se ajustaron modelos de adsorción clásicos para comparar los resultados obtenidos con la capacidad de otros biosorbentes ya estudiados, aportando nuevo conocimiento al estado del arte, ya que algunos de los residuos utilizados en este proyecto no habían sido evaluados.

1. OBJETIVOS

1.1. GENERAL

Comparar el potencial de remoción de Cr (VI) contenido en aguas a nivel de laboratorio mediante las propiedades de residuos provenientes de una agroindustria por medio de la técnica de biosorción.

1.2. ESPECÍFICOS

- Identificar las propiedades de los residuos generados a través del proceso productivo de la agroindustria.
- Realizar los estudios termodinámicos y cinéticos, identificando los mecanismos de adsorción de Cr (VI) mediante modelos aplicables y la respectiva caracterización de los Biosorbentes
- Identificar los efectos ambientales, sociales y económicos que este método de remoción de Cr (VI) en el agua puede conllevar en escenarios donde se presente la problemática de contaminación.

2. MARCO TEORICO

2.1. Residuos de frutas y verduras como biosorbentes

Las cáscaras de frutas y verduras representan el mayor porcentaje de residuos en la mayoría de los contenedores de residuos, igualmente en las agroindustrias, es común que se generen algunos de ellos durante el proceso de transformación (selección, clasificación, producción, etc.). En el caso del procesamiento de frutas y verduras se producen residuos en grandes cantidades durante el procesamiento como la cáscara o piel que se desechan a la basura o son utilizadas para alimentar ganado; este tipo de biomasa es un recurso renovable que puede generar problemas graves ya que ejerce una influencia en el medio ambiente cuando no se aprovecha y por tanto debe ser gestionado. Actualmente el mayor uso que tienen los residuos agroindustriales es el de abono o fertilizante y aunque presentan ciertas ventajas, el reto es convertir la biomasa en fuente de energía y otros usos productivos como el tratamiento de aguas residuales industriales. Por otro lado estos residuos son muy ricos en componentes bioactivo se incluso se considera que tienen un efecto benéfico para la salud. En los últimos años, se han realizado esfuerzos para mejorar los métodos y formas de reutilización de los

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág13 de 58

residuos de frutas y vegetales generando valor agregado por lo cual la recuperación de los biocomponentes que se encuentran en los subproductos de las industrias dedicadas a su procesamiento resulta económicamente atractiva. Algunos de los productos que se han desarrollado en los últimos años incluyen: aceites esenciales, compuestos polifenólicos, aceites comestibles, pigmentos, aditivos alimentarios, compuestos anti-cancerígenos, fibras dietéticas, enzimas, bioetanol, plástico biodegradable y otros productos diversos [8,9]

Los residuos agrícolas biosorbentes (AWBs), pueden ser las diferentes partes de las plantas, tales como la corteza, tallo, hojas, raíz, flor, biomasa del fruto, cáscaras, entre otros; los AWBs se componen principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales tienen un alto contenido de grupos hidroxilo lo que hace que tengan buena capacidad para unirse a metales pesados, y otra variedad de grupos funcionales como: acetamido, carboxilo, fenólico, polisacáridos estructurales, amida, amino, alcoholes y ésteres que sustituyen iones de hidrógeno para formar complejos metálicos o quelatos [10, 11, 12]

La búsqueda de buenos AWBs entre diversos residuos agrícolas no ha sido un trabajo fácil para los investigadores. Es por esto que se ha trabajado en la construcción de criterios de selección. Según Park y colaboradores (2010), la disponibilidad y bajo costo son factores clave en la elección de AWBs para su aplicación práctica. Apoyándose en estos criterios, ellos propusieron desechos agroindustriales y biomateriales como las posibles fuentes de AWBs[13]. Por otro lado Chojnacka (2010) sostiene que la capacidad de adsorción debe ser considerada como el factor decisivo en el proceso de selección de AWBs[14]. Este resultado es consistente con lo sustentado por Wang y Chen (2010) que sugieren que sólo algunos biosorbentes con alta capacidad de unión y selectividad para los metales pesados son adecuados para su uso en un proceso de biosorción a gran escala [15].

La mayoría de los investigadores coinciden en que los buenos AWBs tienen que cumplir varios requisitos, entre ellos: la abundante disponibilidad, una alta rentabilidad, fácil desorción, alta capacidad de regeneración y la liberación insignificante de compuestos inesperados en soluciones acuosas [11]. Las capacidades únicas de ciertos tipos de biomasa para concentrar e inmovilizar en particular los metales pesados pueden ser más o menos selectivas y depende, hasta cierto grado, del tipo de biomasa, la mezcla en la solución, el tipo de preparación de la biomasa y el ambiente del proceso físico-químico [16].

2.2. Biosorción

La Biosorción se ha definido como la propiedad de ciertas biomoléculas (o tipos de biomasa) para atar y concentrar iones seleccionados u otras moléculas a partir de

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág14 de 58

soluciones acuosas. A diferencia de un fenómeno mucho más complejo como la bioacumulación que está basado en el transporte metabólico activo, la biosorción se da en biomasa muerta, es pasiva y basada principalmente en la "afinidad" entre el biosorbente y sorbato [17].

Se ha demostrado que las células microbianas vivas y muertas son capaces de captar iones metálicos y ofrecer una alternativa económica potencial a los adsorbentes convencionales pero las células vivas están sujetas al efecto tóxico de los metales pesados, lo que resulta en la muerte celular. Igualmente, las células vivas requieren la adición de nutrientes y por lo tanto aumentan la DBO y DQO en el efluente. Por estas razones, el uso de biomateriales no vivos o células muertas como compuestos de unión de metal ha ido ganando ventaja porque los iones tóxicos no les afectan. Además, las células muertas requieren menos cuidado y mantenimiento, y son más baratas. Adicionalmente la biomasa muerta podría recuperarse y ser reutilizada fácilmente [18].

En comparación con los métodos convencionales para la eliminación de metales tóxicos de los efluentes industriales, el proceso de biosorción ofrece las ventajas de bajo costo de operación, minimización del volumen de productos químicos y/o lodos biológicos para ser eliminado, alta eficiencia en la desintoxicación de efluentes muy diluidos, y no hay requerimientos de nutrientes. Estas ventajas han servido como incentivos principales para el desarrollo de procesos de biosorción a gran escala para resolver el problema de contaminación por metales pesados [19].

2.3. Factores que afectan la biosorción

Una serie de factores determinan el rendimiento general de la biosorción. Entre los factores más importantes se encuentran[20]:

- El pH de la solución es el regulador más importante de la biosorción, ya que afecta a la química de la solución de los contaminantes, la actividad de grupos funcionales en los biosorbentes, y la competencia con los iones coexistentes en solución. El aumento de pH mejora la eliminación de metales o iones catiónicos o colorantes básicos, pero reduce la de los metales o iones aniónicos o colorantes ácidos.
- La fuerza iónica de la solución que al aumentar reduce la eliminación de contaminantes susceptibles a la adsorción, al competir por los sitios de unión al biosorbente.
- Concentración inicial del contaminante que a medida que aumenta incrementa la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de peso de biosorbente, disminuyendo la eficiencia de eliminación.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág15 de 58

- Efecto de otros contaminantes, incluyendo la competencia por los sitios de unión u otras interferencias. El aumento de la concentración de contaminantes que compiten generalmente reducirá la eliminación del contaminante objetivo, sin embargo, la carga de cationes de la biomasa puede mejorar la biosorción de otro catión debido a los efectos de tamponamiento del pH. Los efectos aniónicos sobre la capacidad de biosorción de metal dependen de la especiación del metal, la co-existencia de metales y la naturaleza del biosorbente.
- Naturaleza del biosorbente y la disponibilidad de sitios de unión, el tratamiento, la modificación física o química, la dosis y el tamaño son de gran importancia para el rendimiento. La concentración de biomasa en la solución parece influir en la captación específica; para valores inferiores de concentración de biomasa conduce a la interferencia entre los sitios de unión. Varios autores invalidan esta hipótesis atribuyendo la responsabilidad de la disminución de la captación específica debido a la escasez de concentración de metal en solución. Por lo tanto, este factor debe tenerse en consideración en cualquier aplicación de la biomasa como biosorbente[18].
- La temperatura, que por lo general mejora la eliminación de contaminantes cuando esta aumenta incrementa la actividad superficial y la energía cinética del adsorbato, pero también puede dañar la estructura física de la biosorbente.
- El aumento de la velocidad de agitación en sistemas acuosos adecuados mejora la tasa de eliminación de contaminantes minimizando la resistencia de transferencia de masa, pero puede dañar la estructura física del biosorbente[20].

2.4. Mecanismos de Biosorción

La adsorción es un fenómeno de superficie que se define como el aumento de la concentración de un componente particular en la superficie o en la interfaz entre dos fases. Este efecto es en gran parte el resultado de las fuerzas entre los átomos de iones o moléculas de un adsorbato y la superficie de unión. El proceso de biosorción implica una fase sólida y una fase líquida que contiene una especie disuelta. Debido a la alta afinidad entre el sorbente y las especies de iones metálicos, este último es atraído y obligado por el proceso más complejo dado por varios mecanismos que implican la quimisorción, complejación, adsorción en la superficie y los poros, intercambio iónico, quelación, adsorción por fuerzas físicas[18].

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág16 de 58

2.4.1. Adsorción física

La adsorción física se da mediante la interacción débil entre biosorbente y biosorbato debido a las fuerzas de van der Waals. En este proceso, la distribución de los electrones de las moléculas de adsorbato y las moléculas de superficie sólida se someten a algunas distorsiones en la proximidad mutua, sin embargo los electrones mantienen su asociación con los núcleos originales. La adsorción física generalmente se produce a baja temperatura y puede ser reversible. Por último, cabe señalar que varias capas pueden ser adsorbidas físicamente en una superficie [21,22].

2.4.2. Quimisorción

La quimisorción se lleva a cabo cuando el biosorbato forma enlaces químicos fuertes con átomos del biosorbente. Estos enlaces pueden ser covalentes (con intercambio de electrones) o iónicos (que implica la transferencia de carga electrónica). La interacción fuerte cambia el estado químico del biosorbato y, en el caso de la quimisorción de moléculas, puede causar su disociación y la formación de nuevas especies de biosorbato [21].

2.4.3. Complejación

El término complejo implica un átomo o ion metálico central rodeado por un conjunto de ligandos, el número de ligandos corresponde al número de coordinación del complejo central. Los ligandos pueden ser cargados o descargados, y pueden consistir en uno o más átomos. Un ligando es un ion o molécula que puede tener una existencia independiente. La formación de complejos puede ser entendido como una reacción ácido-base de Lewis, siendo una combinación de un ácido de Lewis (el átomo metálico central) con cierto número de bases de Lewis (los ligandos). El átomo en la base de Lewis (ligando) que se enlaza al átomo central se denomina átomo donador, debido a que cede los electrones utilizados en la formación del enlace. El átomo o ion metálico, el ácido de Lewis del complejo, es el átomo aceptor [23,24].

2.4.4. Quelación

Una gran cantidad de moléculas e iones pueden comportarse como ligandos, y numerosos iones metálicos forman complejos. Algunos de estos ligandos solo tienen un único par de electrones donador y únicamente un punto de enlace con el metal: tales ligandos se clasifican como monodentados. Los ligandos que tienen más de un punto de enlace se clasifican como polidentados, los que tienen dos puntos de enlace se conocen como bidentados, los de tres tridentados, etc. Los ligandos polidentados pueden producir un quelato, un complejo en el cual un ligando forma un anillo que incluye al átomo metálico. El efecto quelato es la

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág17 de 58

mayor estabilidad que alcanza un complejo que contiene un ligante polidentado coordinado en comparación con un complejo que contiene el número equivalente de los ligandos monodentados [24].

2.4.5. Intercambio Iónico

El intercambio iónico es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo. La operación de intercambio iónico comprende el intercambio entre los iones presentes en una disolución y los iones de un sólido. Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución [25,26].

2.5. Tipos de experimento

El proceso de biosorción implica una fase sólida (adsorbente) y una fase líquida (disolvente, normalmente agua) que contiene las especies disueltas a adsorber (adsorbato), las pruebas preliminares del sistema de biosorción sólido-líquido se basan en dos tipos de investigaciones: las pruebas de biosorción por lotes (Termodinámico y cinético) y los estudios de biosorción en flujo continuo[18]. A continuación se presentan varios modelos para describir el equilibrio y la cinética del proceso.

La cuantificación de las interacciones entre adsorbato y adsorbente es fundamental para la evaluación de las posibles estrategias de implementación, estos modelos son útiles para la comprensión de los mecanismos del proceso, el análisis de datos experimentales, la predicción de respuestas a cambios de condiciones operativas, y la optimización de procesos [13]. Para comparar las capacidades de absorción de contaminantes de diferentes tipos por medio de biosorbentes, los fenómenos de adsorción se pueden expresar mediante curvas isotermas resultantes del experimento por lotes para el equilibrio y pueden ser modelados por ecuaciones mecanicistas o empíricas, existen modelos de isotermas de adsorción en el equilibrio que son ampliamente aceptados para el sistema de soluto como se muestran el Cuadro 1 [18,19]. Las variables se describen detalladamente en la sección 3.2.3 de este documento.

Cuadro 1. Modelos isotermas de adsorción

Isoterma	Ecuación	Forma lineal	Supuestos
Langmuir	(1) $q = \frac{Q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	(2) $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$	La adsorción se da sobre una superficie homogénea (monocapa), solo puede darse en un número finito de sitios localizados que son idénticos, y no hay interacción lateral entre moléculas [27,28, 29].
Freundlich	(3) $q = K_F C_{eq}^{1/n}$	(4) $\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	La adsorción se da sobre una superficie heterogénea. Y no se limita a la formación de monocapa, la capacidad de adsorción está relacionada con la concentración de iones adsorbidos en el equilibrio [27,28, 29].
Brunauer (BET)	(5) $q = \frac{B C Q^0}{(C_s - C) [1 + (B - 1) C / C_s]}$	(6) $\frac{C_e}{q_e (C_s - C_e)} = \frac{1}{Q_s B} + \frac{B - 1}{Q_s B} * \frac{C_e}{C_s}$	Desarrollada para el fenómeno de adsorción multicapa [28].
Dubinin-Radushkevich	(7) $q = (q_s) \exp(-k_{ad} \varepsilon^2)$	(8) $\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} \varepsilon^2$	Se aplica generalmente para expresar el mecanismo de adsorción con una distribución de energía gaussiana sobre una superficie heterogénea, se puede aplicar para el cálculo de la energía libre aparente y las características de adsorción. Se enfoca en distinguir la adsorción física y química de los iones metálicos con su energía libre en el medio [29,30].

Fuente: autora basado en [27, 28, 29, 30].

Para la identificación del mecanismo de adsorción y la posible medida de control de velocidad, que incluye el transporte de masa y los procesos de reacción química los modelos cinéticos han sido evaluados con los datos experimentales, esta información se requiere para seleccionar la condición óptima para procesos de eliminación de metal por lotes a gran escala.

Los experimentos cinéticos sirven para estudiar las velocidades de los procesos químicos y comprender los factores que influyen en la tasa de las reacciones. El estudio de la cinética química incluye un control cuidadoso de las condiciones

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág19 de 58

experimentales que influyen en la velocidad de una reacción y, por ende, ayuden a lograr el equilibrio en un plazo razonable de tiempo. Tales estudios proporcionan información sobre el posible mecanismo de adsorción y los diferentes estados de transición en el camino hacia la formación del complejo final entre adsorbato y adsorbente e interpretados mediante modelos matemáticos apropiados ayudan a describir las interacciones. Una vez que las velocidades de reacción y los factores dependientes son conocidos se logra la comprensión de la compleja dinámica del proceso de adsorción de forma inequívoca y la información generada a partir del experimento puede ser utilizada para desarrollar materiales adsorbentes destinados a aplicaciones industriales [31]

Entre los modelos establecidos para entender la cinética de adsorción y la limitante de la velocidad, se encuentran los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden, Weber y Morris, Adam-Bohart-Thomas, modelo de primer orden de reacción reversible, modelo de transferencia de masa externa, modelo de primer orden de Bhattacharya y Venkobachar, el modelo de Elovich y la ecuación de Ritchie. Los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden son los modelos más utilizados para estudiar la cinética de biosorción de metales pesados y cuantificar el grado de captación en la cinética de biosorción como se muestra a continuación [32]. La descripción detallada de cada variable se presenta en la sección 3.2.6 del este documento

La expresión de velocidad de primer orden de Lagergren o de Pseudo-primer orden basada en la capacidad del sólido se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Después de la integración y aplicar los límites establecidos $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$ la ecuación será

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -K_1 t \quad (10)$$

El modelo de Pseudo-segundo orden se deriva sobre la base de la capacidad de sorción de la fase sólida, expresada como

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Después de la integración y aplicar los límites establecidos $t=0$ a $t=t$ y $q_t=0$ a $q_t=q_t$ la ecuación será

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág20 de 58

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (12)$$

El modelo de difusión intrapartícula puede controlar la velocidad de absorción de un adsorbato, que se representa de la siguiente manera:

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (13)$$

El modelo de difusión en el film líquido influye en el resultado del proceso y la eficiencia del adsorbente y es expresado de la siguiente manera

$$\ln(1 - F) = -k_f t \quad (14)$$

2.6. Cromo (VI)

El cromo (Cr) es el primer elemento en el Grupo VI-B de la tabla periódica; que tiene un número atómico de 24, un peso atómico de 51,99, y valencias de 1 a 6. La abundancia promedio de Cr en la corteza terrestre es de 122 ppm; en suelos el Cr oscila de 11 al 22 ppm; en corrientes promedia alrededor de 1ppb, y en las aguas subterráneas es generalmente 100 ppb. La concentración de cromo en aguas contaminadas es extremadamente baja (<1 g/L o <0,02 mmol/L). Las actividades antropogénicas (por ejemplo, la galvanoplastia, el curtido de pieles) y lixiviación de las aguas residuales (por ejemplo, de sitios como vertederos) pueden causar la contaminación del agua de consumo [33,34].

El cromo se encuentra principalmente en el mineral de cromo-hierro ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$). El cromo se utiliza en aleaciones, en galvanoplastia y en pigmentos. Compuestos de cromato con frecuencia se añaden al agua de refrigeración para el control de la corrosión. También se utilizan ampliamente en aplicaciones que incluyen: pigmentos para colorantes textiles, así como para pinturas, tintas y plásticos, conservantes de la madera; acabado metálico y cromado, y el curtido de cuero. El cromo (VI) puede estar presente como una impureza en el cemento, y puede ser generada y emitida durante la fundición, soldadura, y las operaciones de corte[33,34].

El cromo (VI), también conocido como cromo hexavalente, es el segundo estado de oxidación más estable de cromo. Rara vez se produce de forma natural, la mayoría de cromo (VI) se fabrica en compuestos (productos o subproductos). El cromo (VI) puede ser reducido a cromo más estable (Cr III) en presencia de agentes reductores (por ejemplo, hierro) o materia orgánica oxidable [33,34].

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág21 de 58

Kimbrough et al. (1999) discuten un esquema del transporte para el cromo en el medio ambiente. El cromo se emite directamente de la actividad industrial, ya sea en el aire, en sistemas de agua (por ejemplo, corrientes, alcantarillas, lagos, etc.), o al suelo. El cromo en el aire eventualmente se deposita en el suelo o el agua. En una parcela de suelo, no puede haber una mezcla de Cr (VI) y Cr (III), ambos de origen natural y antropogénico. Sin embargo el Cr (VI), se puede lixiviar fuera del suelo y entrar a las aguas subterráneas, que puede convertirse en parte de un acuífero y migrar a las aguas superficiales. Como el Cr (VI) se lixivia desde el suelo, el Cr restante (III) se puede oxidar lentamente a Cr (VI) para restablecer el equilibrio del suelo. En las aguas de superficie, el Cr (VI) puede migrar de forma disuelta, y también al estar ligado con carbono orgánico disuelto (DOC) o partículas en suspensión. En el sedimento, el Cr disuelto (VI) se puede inmovilizar si entra una parte anaeróbica estable, pero el Cr (VI) en los sedimentos aeróbicos puede disolverse de nuevo [35].

La Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) ha determinado que los compuestos de cromo (VI) resultan ser carcinogénicos modificando el proceso de transcripción del ADN causando importantes aberraciones cromosómicas [2]. Se ha evidenciado que la inhalación de cromo (VI) ha causado cáncer del pulmón en diferentes ambientes de trabajo. Estos compuestos pueden ingresar al cuerpo vía respiratoria, por ingestión y en menor medida vía cutánea, este se puede transformar a Cr (III) y posteriormente expulsarse por la orina. Se han realizado pruebas con animales de laboratorio y se ha comprobado que los compuestos de cromo (VI) han producido tumores del estómago, los intestinos y el pulmón, así como problemas en el sistema reproductivo [33,34].

2.7. Técnicas analíticas

2.7.1. Método Colorimétrico para detección de Cromo hexavalente

El método colorimétrico es útil para la determinación del cromo hexavalente en un agua natural o tratada en el intervalo de 100 a 1000 g / L. Este rango puede ser ampliado por dilución apropiada de la muestra o la concentración. Esta técnica se basa en la reacción del cromo hexavalente con 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, lo que produce la formación de un compuesto desconocido de color rojo violeta. Éste puede ser medido espectrofotométricamente a una longitud de onda de 542 nm y la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de cromo en la muestra. Para determinar cromo total, la muestra debe ser sometida a digestión ácida y oxidación con permanganato de potasio, previo a la reacción con la difenilcarbazida [36,37, 38].

2.7.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRIFT)

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág22 de 58

Los espectros infrarrojos son medidos para responder preguntas referentes a las muestras a analizar, como determinar que moléculas están presentes en la muestra. Las posiciones de los picos en un espectro de infrarrojos se correlacionan con la estructura molecular, que es parte de la razón por la que la espectroscopia infrarroja es útil. La energía que penetra en una o más partículas y se refleja en todas las direcciones se conoce como reflectancia difusa. Muchas sustancias en su estado natural (por ejemplo, polvos y sólidos con superficies rugosas) presentan este fenómeno. La técnica de espectroscopía por reflectancia difusa DRIFT (Por sus siglas en inglés), consiste en mezclar una muestra en polvo con Bromuro de potasio (KBr). La celda DRIFT refleja la radiación al polvo y recoge la energía reflejada hacia atrás sobre un ángulo grande [39,40].

2.8. Reactivo de Fenton

El hierro ferroso y peróxido de hidrógeno son comúnmente conocidos como el reactivo de Fenton. El peróxido de hidrógeno y los iones ferrosos son generalmente más estables en un ácido fuerte. Sin embargo, si se añade peróxido de hidrógeno a un sistema acuoso que contiene un sustrato orgánico e iones ferrosos en exceso en un ácido fuerte, se lleva a cabo una reacción redox como:



Los radicales hidroxilo son oxidantes más fuertes que el ozono y H_2O_2 . La reacción de Fenton causa la disociación del oxidante y la formación de radicales hidroxilo altamente reactivos que atacan y destruyen los componentes orgánicos. La reacción de Fenton tiene también varias ventajas importantes, tales como un tiempo de reacción corto entre todos los procesos de oxidación avanzada, el hierro y el H_2O_2 son baratos y no tóxicos, no hay limitaciones de transferencia de masa debido a su naturaleza catalítica homogénea, no hay energía involucrada como catalizador y el proceso es fácil de ejecutar y controlar. Ha sido ampliamente utilizado para el tratamiento de las aguas residuales industriales altamente contaminadas y la remediación de suelos contaminados [41,42].

2.9. Frutas

2.9.1. Lulo

El Lulo (*Solanum quitoense* Lam.) Es una fruta tropical que se caracteriza por su aroma refrescante e intenso, con potencial interés para los mercados internacionales. Esta fruta, también conocida como "naranjilla", se cultiva en altitudes entre 1600 y 2450 m.s.n.m. en los bosques andinos húmedos principalmente de Ecuador y Colombia. Esta fruta tiene un alto contenido de fibra y

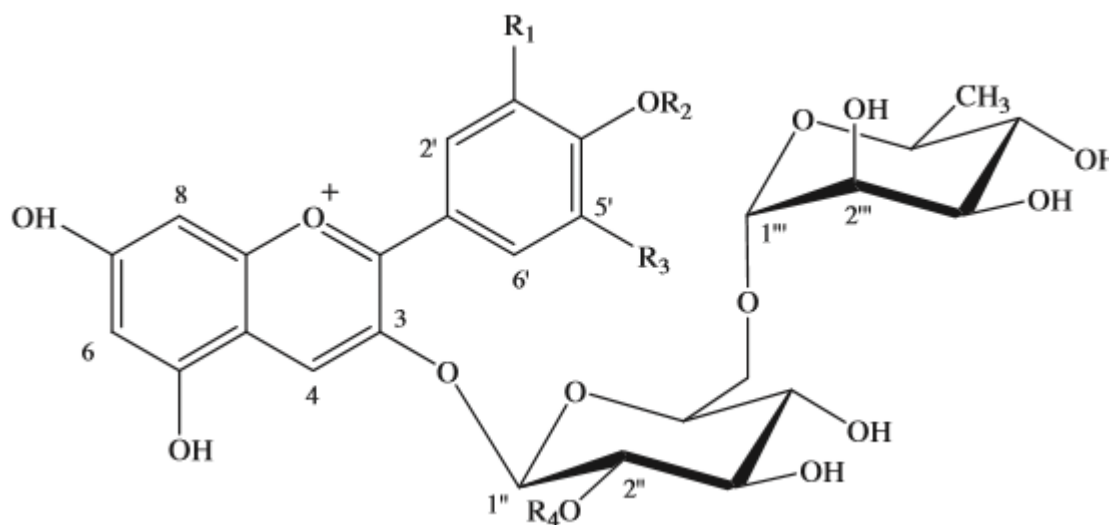
ácido orgánico (ácido cítrico), minerales (fósforo, calcio, hierro), y también vitaminas, tales como niacina, tiamina, riboflavina, y vitaminas A y C [43].

En un estudio realizado para determinar los componentes volátiles en lulos provenientes de Colombia y Costa Rica se analizaron muestras de la pulpa por medio de cromofotografía de gases acoplada a masas identificando componentes tales como: alcoholes, ácidos, cetonas, esteres, aldehídos que pueden interferir en el proceso de biosorción con el ion cromato [44].

2.9.2. Mora

La mora de castilla (*Rubus glaucus* Benth) es una fruta de color rojo oscuro y jugoso originaria de la región andina de América Central y del Sur, principalmente Ecuador y Colombia. Es muy apreciado por la industria alimentaria por sus productos como mermeladas, jugo, pulpa congelada, y en un menor grado los vinos. Su composición fenólica principal consta de elagitaninos, antocianinas y flavonoides, cuyos grupos funcionales presentan grupos hidroxilos que pueden formar puentes de hidrogeno con el ion cromato facilitando el proceso de biosorción [45,46]

Figura 1. Estructura química de antocianinas de la mora



Fuente: [46]

2.9.3. Piña

La piña (*Ananas comosus*) pertenece a la familia Bromeliaceae, y se originó en América del Sur. La piña contiene principalmente agua, hidratos de carbono, azúcares, vitaminas A, C y beta caroteno, proteínas, grasas, fibra y antioxidantes flavonoides. La cáscara de la piña se compone de celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina, que contiene variedad de grupos funcionales que facilitan la formación de complejos de metal que ayuda a la adsorción de metales pesados [47].

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág24 de 58

3. METODOLOGÍA

3.1. Materiales y Equipos

Para el desarrollo de este proyecto se eligieron tres tipos de residuos provenientes de una procesadora de frutas (Industrias Karpos). La mora y el lulo son escaldados antes de ser procesados y a la piña se le quita la cáscara y el corazón. Para poder hacer la respectiva transformación de los residuos fue necesario el uso de un horno de secado, ya que este tipo de residuos es propenso al deterioro microbiano y el secado es necesario antes de un uso posterior, una procesadora de alimentos, tamices N° 30 (600 μm), 50 (300 μm) y 80 (180 μm), y reactivo de Fenton.

Para la preparación de las diferentes concentraciones se partió de una solución madre de cromo de 1000 ppm para hacer las respectivas diluciones. Para el desarrollo del diseño experimental fue necesario el uso de un shaker para las mezclas respectivas, filtros y embudos para la separación de fases, un espectrofotómetro de UV-vis por el método de colorimetría con Difenilcarbazida (DPC) para la medición de Cr (VI) en la fase acuosa, y un Espectrofotómetro IR-Prestige-21 SHIMADZU para determinar los grupos funcionales de la biomasa sin modificar, modificada y modificada con concentraciones de Cr (VI).

3.2. Preparación de biosorbentes y activación química

Para la transformación de la biomasa, se procedió a adquirir los residuos de fruta de la industria (**Figura 1**), en cantidades mayores a 5 kg para cada una, posteriormente estos se lavaron con agua destilada y se pusieron a secar en un horno a 80°C durante 48 h (**Figura 2**). Cuando estuvieron secos se trituraron en un procesador de alimentos y se separaron en diferentes tamaños de partícula en tamices de número de malla 30 (600 μm), 50 (300 μm) y 80 ($\leq 180 \mu\text{m}$) (**Figura 3**).

Posteriormente se procedió a realizar la modificación del material con el reactivo de Fenton con el fin de aumentar la proporción de las superficies activas, esta se realizó en una relación de 80 g de biomasa/L y con una relación molar $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,04 (**Figura 4**).

Para la preparación de este reactivo fue necesario realizarr una solución de hierro a partir de la adición de una cantidad conocida de sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en 500 ml de agua desmineralizada y con una adición de 5 ml de ácido sulfúrico, adicionalmente como parte del reactivo se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 50% como agente oxidante. La mezcla del reactivo de Fenton junto con la biomasa se realizó en un vaso de precipitado agitando a 250 rpm durante una hora, posteriormente se filtró y se procedió a secar en el horno a 60°C por una noche.

Figura 2. Residuos Mora de Castilla



Fuente: Autora

Figura 3. Residuos secados en el horno



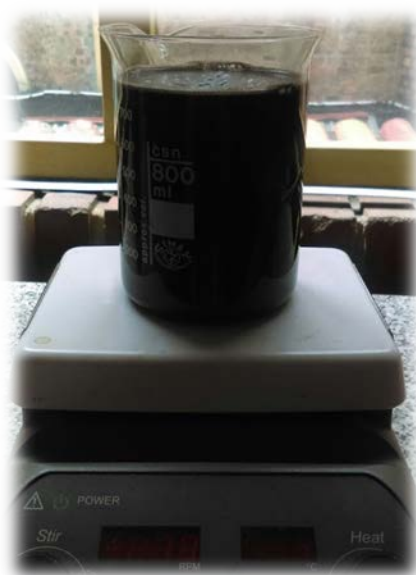
Fuente: Autora

Figura 4. Biomasa tamizada



Fuente: Autora

Figura 5. Activación Química, Reactivo de Fenton



Fuente: Autora

3.2.1. Diseño Experimental Termodinámico - Equilibrio

El diseño experimental termodinámico (Figura 5) implementado [48] constó de 3 tratamientos que fueron la concentración, el tipo de fruta y el tamaño de partícula, el primero con 20 niveles, el segundo con 3 niveles y el último con 2 niveles. Para la realización de este experimento fue necesario definir los siguientes pasos:

Realización de las mezclas de adsorbente modificado con reactivo de Fenton definiendo un número de soluciones de Cr (VI) a concentraciones conocidas llegando a un tiempo de equilibrio que será medido en horas para posteriormente realizar una separación de las fases y su respectiva medición por triplicado en el espectrofotómetro.

Los pasos esenciales para la construcción de la isoterma a temperatura constante constan de los siguientes componentes

- N° de mezclas: 20 puntos
- Volumen total de las muestras: 100 mL
- Variación de la concentración inicial de Cr (VI): 5 a 100 ppm con incrementos de 5 ppm.
- Masa de adsorbente: 1,000 g de adsorbente modificado con reactivo de Fenton
- Tiempo de contacto, hasta el equilibrio: mínimo 180 min de agitación, este tiempo fue determinado a partir de otras experiencias, y la revisión bibliográfica en revistas indexadas.
- Velocidad de agitación: 250 rpm

Figura 6. Diseño experimental Termodinámico. Entre paréntesis el número de puntos. En blanco dentro de la caja concentración de Cr (VI). En amarillo masa de adsorbente modificada con el reactivo de Fenton 1,000 g para todos los puntos.

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	25 ppm	30 ppm	35 ppm	40 ppm	45 ppm	50 ppm
(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
55 ppm	60 ppm	65 ppm	70 ppm	75 ppm	80 ppm	85 ppm	90 ppm	95 ppm	100 ppm

Fuente: Autora

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág28 de 58

3.2.2. Desarrollo del Experimento Termodinámico o en el Equilibrio

Para el desarrollo del experimento termodinámico, fue necesario pesar 1,000 g de biosorbente (**Figura 7**), correspondiente a cada tipo de fruta y granulometría (600 ó bien 300 μm), posteriormente se calculó el volumen a adicionar de la solución madre (1000 ppm) en 100 mL de agua ultra pura para obtener las respectivas concentraciones que van desde 5 ppm hasta 100 ppm, realizando el cálculo a partir de la siguiente ecuación:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (15)$$

Figura 7. Adsorbente (1,000 g) para experimento termodinámico



Fuente: Autora

Posteriormente se adicionaron las masas ya pesadas en envases plásticos de una capacidad mayor a 100 mL y las respectivas alícuotas de Cr (VI), estas se llevaron a un volumen de 100 mL adicionando agua ultra pura. Luego de esto se llevaron a un agitador orbital y se mezclaron a una velocidad de 250 rpm hasta el equilibrio (**Figura 8**). Para separar la fase líquida de la sólida las muestras se pasaron por filtros de profundidad de papel para evitar que quedaran sólidos suspendidos (**Figura 9**). Dependiendo de la concentración detectada en ensayos preliminares se realizaron las diluciones para cada adsorbente como se muestra en el Cuadro 2 para la respectiva medición en el espectrofotómetro UV-vis (**Figura 11**), el método utilizado fue el de la DPC, los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados fueron promediados [37,38].

Figura 8. Agitación a 250 rpm, biosorbentes con Cr (VI)



Fuente: Autora

Figura 9. Filtración de muestras



Fuente: Autora

Cuadro 2. Diluciones utilizadas para cada adsorbente

Fruta	Tamaño	Rango Concentración	Alícuota	Vol. DPC	Vol. final	Factor de dilución
Lulo	600 (µm)	(5-50 ppm)	5 mL	5 mL	25 mL	5
		(55-100 ppm)	1 mL	5 mL	25 mL	25
	300 (µm)	(5-50 ppm)	5 mL	5 mL	25 mL	5
		(55-100 ppm)	1 mL	5 mL	25 mL	25
		(1-100 ppm)	5 mL	5 mL	10 mL	2
Piña	600 (µm)	(1-100 ppm)	5 mL	5 mL	10 mL	2

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA			FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL			
			ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO			Pág30 de 58
Mora	300 (µm)	(1-100 ppm)	5 mL	5 mL	10 mL	2
	600 (µm)	(1-100 ppm)	5 mL	5 mL	10 mL	2
	300 (µm)	(1-100 ppm)	5 mL	5 mL	10 mL	2

Para cada determinación se realizó una curva de calibración de 5 puntos antes de medir las muestras verificando que esta tuviera un R^2 de por lo menos 0,99 (**Figura 10**). Para cada tipo de fruta y granulometría se hicieron 3 repeticiones en la medida.

Figura 10. Patrones de la Curva de Calibración.



Fuente. Autora

Figura 11. Espectrofotómetro UV-Vis



Fuente: Autora

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág31 de 58

3.2.3. Modelos Isotermas de adsorción

Con base en la curva de calibración y los respectivos cálculos se generaron los resultados del experimento termodinámico para obtener las concentraciones en mg/L y en número de moles de Cr (VI) que quedaron en solución y en el adsorbente. A continuación, se realizaron los cálculos para obtener las constantes y parámetros de cada modelo a utilizar para identificar la fenomenología del proceso de biosorción a partir del ajuste.

En este proyecto se revisaron 4 de los modelos más utilizados en la literatura consultada especificados en el Cuadro 1, cada uno de estos modelos tiene supuestos que se cumplen si los datos experimentales se ajustan. En este caso se aplicaron 3 modelos: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich ya que al evaluar los supuestos de BET relacionados a la condensación capilar, no correspondían con las características de los biosorbentes utilizados. Posteriormente para el modelo de Langmuir se procedió a calcular las siguientes constantes y parámetros:

C_e : Concentración de equilibrio del adsorbato (mg/L),

q_e : Cantidad de adsorbato contenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),

Q_0 : Capacidad máxima de cobertura de la monocapa (mg/g) y,

K_L : Constante para la isoterma de Langmuir (L/mg)

Para el modelo de Freundlich se procedió a calcular las siguientes constantes y parámetros:

C_e : Concentración de equilibrio (mg/L),

q_e : Cantidad de adsorbato contenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),

K_F : Constante para la isoterma de Freundlich (mg/g)

Para el modelo de Dubinin-Radushkevich se procedió a calcular las siguientes variables:

q_e : Cantidad de adsorbato contenido en el adsorbente en el equilibrio (mg/g)

q_s : Isoterma teórica de la capacidad de saturación (mg/g)

K_{ad} : Constante para la isoterma de Dubinin-Radushkevich relacionada con la energía de adsorción (mol^2/kJ^2)

ε : Potencial de Polanyi

3.2.4. Diseño Experimental Cinético

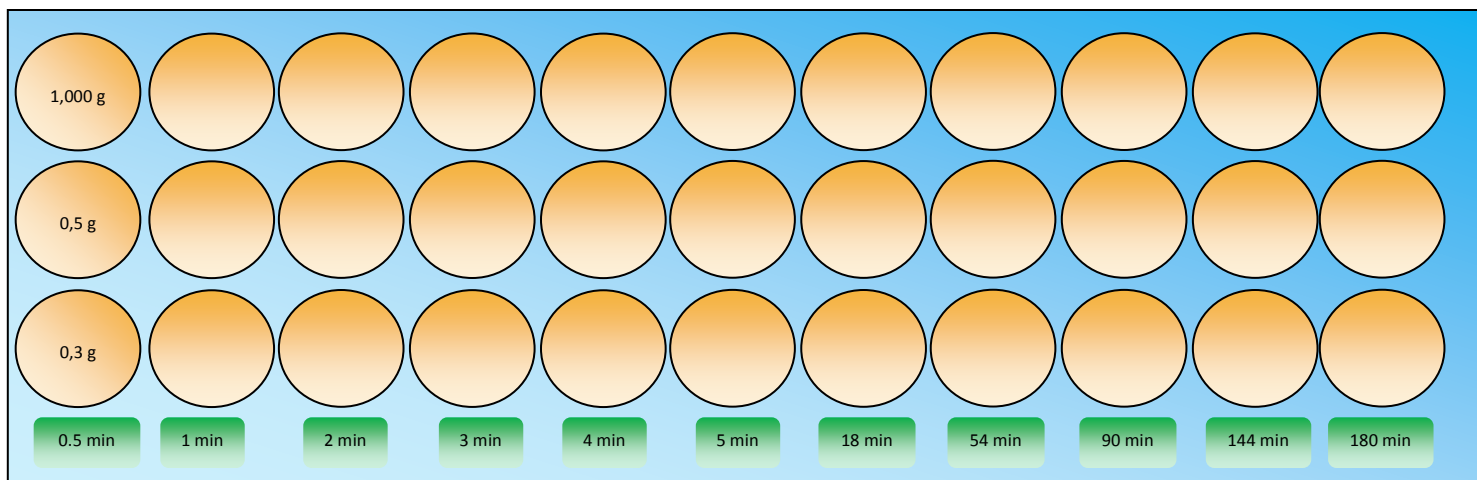
El diseño experimental cinético (Figura 11) implementado constó de 4 tratamientos que fueron el tiempo, la masa, el tipo de fruta y el tamaño de partícula, el primero con 11 niveles, el segundo con 3 niveles, el siguiente con 3 niveles y el último con 2 niveles para la realización de este experimento fue necesario definir los siguientes pasos:

Realización de las mezclas de tres masas diferentes para cada adsorbente definiendo un número de soluciones de Cr (VI) a una concentración conocida asignando tiempos para cada mezcla que serán medidos en horas para posteriormente realizar una separación de las fases y su respectiva medición por triplicado en el espectrofotómetro

Los pasos esenciales para la construcción de los modelos cinéticos constan de los siguientes componentes

- Tipo de adsorbente: tres frutas diferentes
- Granulometría: 300 μ m
- Masa de adsorbente: 0,3 g, 0,5 g, y 1,000 g de adsorbente modificado con reactivo de Fenton
- N° de mezclas: 11 puntos equivalentes a 11 tiempos de contacto
- Tiempo de contacto: 0-180 min (0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 18, 54, 90, 144, 180 min)
- Volumen total de las muestras: 50 mL
- Concentración inicial de Cr (VI): 200 ppm
- Velocidad de agitación: 250 rpm

Figura 12. Diseño Experimental Cinético a una concentración de 200 ppm



 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág33 de 58

3.2.5. Desarrollo del Experimento Cinético

Para el desarrollo del experimento cinético, se pesaron las masas (0,3; 0,5; 1,0 g), después de tamizar a 300 μm , posteriormente se calculó el volumen a adicionar de la solución madre de 1000 ppm para un volumen final de 50 mL completados con agua ultra pura, para obtener una concentración final de 200 ppm. En el experimento cinético el tiempo de contacto es determinante, por lo tanto antes de realizar la agitación se prepararon las muestras de agua sin concentraciones de Cr (VI) y con las masas ya pesadas de los biosorbentes, para posteriormente llevar a agitación tras haber agregado las alícuotas que contenían el adsorbato. Ya en el laboratorio de la Universidad Sergio Arboleda se colocaron las muestras en el agitador y se adicionaron las alícuotas de Cr (VI), luego se pusieron a agitar a 250 rpm, y se iban retirando los frascos y filtrando inmediatamente cuando cumplieran el tiempo de mezcla (0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 18, 54, 90, 144, 180 min). Posteriormente las muestras fueron llevadas a laboratorio para hacer las respectivas mediciones, utilizando un factor de dilución de 50, se adicionó una alícuota de la solución de 0.5 mL, 5 mL de DPC y se llevó a un volumen final de 25 mL.

3.2.6. Modelos Cinéticos

A partir de los resultados obtenidos en el experimento cinético se procedió a realizar los respectivos cálculos con base en las curvas de calibración para obtener las concentraciones en mg/L y en número de moles que quedaron en solución y en el adsorbente. Luego se obtuvieron las constantes y parámetros de cada uno de los modelos a utilizar para determinar los mecanismos del proceso de biosorción a partir del ajuste de los resultados a cada modelo.

Para este trabajo los datos experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden hallando las siguientes componentes [49].

Pseudo-primer orden

q_t : Cantidad de Cr (VI) adsorbido al tiempo t (mg/L)

q_e : Cantidad de Cr (VI) adsorbido en el equilibrio (mg/L),

K_1 : Constante de velocidad de pseudo-primer orden (1/min)

Pseudo-segundo orden

q_t : Cantidad de Cr (VI) adsorbido al tiempo t (mg/L)

q_e : Cantidad de Cr (VI) adsorbido en el equilibrio (mg/L),

K_2 : Constante de velocidad de pseudo-segundo orden (mg /g·min)

Difusión intrapartícula

q_t : Cantidad de Cr (VI) adsorbido al tiempo t (mg/L)

t: Tiempo (min)

K_d : Constante de velocidad de difusión intrapartícula (mgmin^{1/2}/g)

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág34 de 58

Difusión en el film líquido

$F: q_t/q_e$ (mg/L)

t : Tiempo (min)

K_d : Constante de velocidad de difusión en el film líquido (min^{-1})

3.2.7. Caracterización del biosorbente por medio de espectrofotometría DRIFT

Para la determinación de los grupos funcionales presentes en el adsorbente que puedan estar formando enlaces con el ión cromato, se llevaron a analizar cuatro tipos de muestras por cada fruta: (a) muestras de la biomasa sin modificar y sin Cr (VI), (b) muestras de la biomasa modificada con reactivo de Fenton si Cr (VI) y (c) muestras de la biomasa modificada expuestas a Cr (VI)

4. DESARROLLO CENTRAL

4.1. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1.1. Experimento Termodinámico

Los resultados de aplicar el procedimiento expuesto en el numeral 3.2.1 de este documento se presentan en las siguientes subsecciones.

4.1.1.1. Mediciones

Se calcularon las eficiencias de remoción (Cuadro 3) y se pudo observar que a menos de 55 ppm fueron superiores al 96% con tendencia a disminuir a medida que se incrementó la concentración del adsorbato, esto debido a una posible saturación del biosorbente debido a la disminución de los sitios activos disponibles. Igualmente, se pudo registrar el efecto que tiene el tamaño de partícula para cada biosorbente, siendo más evidente en el lulo, donde a mayor tamaño de partícula (600 μm) las eficiencias disminuyeron a una concentración de 60 ppm mientras que para el menor tamaño de partícula (300 μm) las eficiencias disminuyeron a concentraciones mayores que 95 ppm [19].

Cuadro 3. Eficiencias de Remoción de Cr (VI) en el equilibrio

Eficiencias de Remoción (%)						
Concentración nominal Cr (VI) mg/L	Lulo		Mora		Piña	
	600 µm	300 µm	600 µm	300 µm	600 µm	300 µm
5	99.98	95.85	98.93	97.71	98.09	98.38
10	99.92	98.78	99.40	98.79	98.51	98.91
15	99.87	99.02	99.72	99.18	99.15	99.28
20	99.55	99.33	99.84	99.25	99.58	99.18
25	99.73	99.16	99.77	99.50	99.57	99.50
30	99.92	99.50	99.73	99.90	99.71	99.63
35	99.92	99.73	99.73	99.86	99.80	99.77
40	99.90	99.70	99.75	99.40	99.75	99.77
45	99.87	99.75	99.80	99.47	99.80	98.56
50	99.80	99.72	99.82	99.86	99.84	99.76
55	96.88	99.19	99.86	99.89	99.88	99.93
60	88.07	98.79	99.89	99.88	99.88	99.91
65	79.13	98.99	99.91	99.89	99.91	99.94
70	72.10	99.28	99.88	99.78	99.92	99.96
75	56.71	98.66	99.94	99.90	99.88	99.95
80	63.43	98.97	99.87	99.91	99.89	99.94
85	48.64	98.93	99.88	99.74	99.94	99.97
90	45.91	99.07	99.87	99.86	99.93	99.97
95	44.64	88.17	99.86	99.89	99.91	99.97
100	32.34	67.85	99.92	99.90	99.92	99.97

4.1.1.2. Modelos Isotermas de adsorción

Los parámetros correspondientes a los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich se presentan en el Cuadro 4, el criterio utilizado para determinar si el modelo se ajusta de manera adecuada incluyó considerar el coeficiente de determinación, error estándar de la regresión y la consistencia de las constantes o parámetros obtenidos con cada uno. De donde se extraen lo que los modelos con sus limitaciones, pueden estar indicando a partir de nuevas hipótesis de interacción probablemente química en este caso, se debe tener en cuenta que estos modelos han sido diseñados para la adsorción de gases, si embargo estos ayudan con la interpretación de los mecanismos de adsorción que influyen a partir del cumplimiento de los supuestos mencionados en

el Cuadro 1. Respectivamente los valores de las constantes Q_0 , K_f y Q_D , que reflejan la capacidad de adsorción de cada tipo de biomasa, fueron menores para piña y mayores para mora.

Cuadro 4. Constantes Isotermas de adsorción

Biosorb.	Tamaño	Langmuir			Freundlich			D-R			
		Q_0 (mg/g)	b (L/g)	R^2	K_f	n	R^2	Q_D (mg/g)	B (mol ² /KJ ²)	E (KJ/mol)	R^2
Lulo	600	7,2474	27,002	0,930	3,7564	5,30926	0,931	5,6314	0,0294	4,12	0,990
	300	8,3647	8,669	0,995	6,3485	7,072636	0,981	10,5027	0,0505	3,15	0,968
Mora	600	4,5112	23,067	0,995	500,1612	0,54786	0,953	131,072	0,1005	2,23	0,962
	300	4,3469	153,367	0,995	27,2810	1,55287	0,960	27,3143	0,0518	3,11	0,781
Piña	600	1,474	-23,993	0,995	0,0440		0,588	0,015	-0,1808		0,925
	300	4,3305	-151,921	0,984	0,4786	IND	0,921	0,3407	-0,0794	IND	0,958

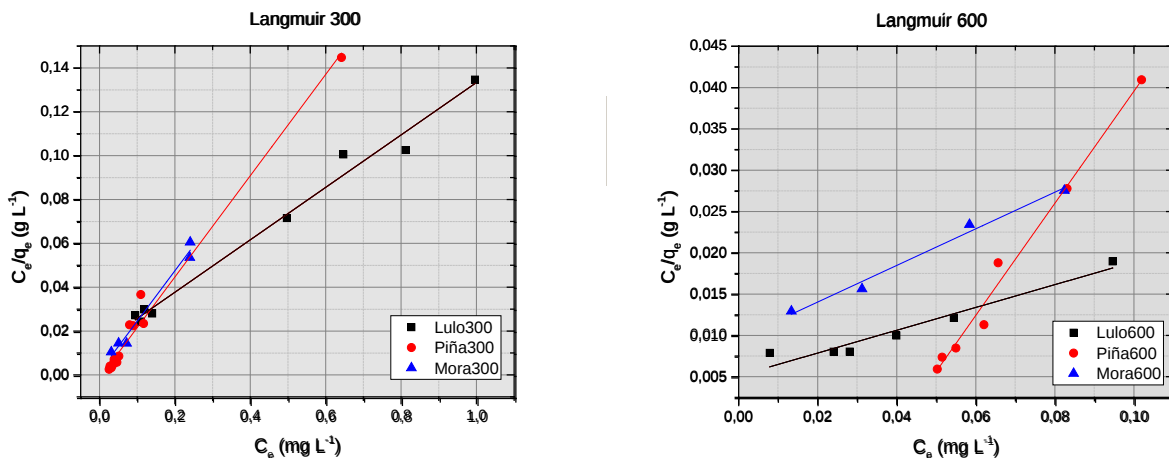
La fenomenología de adsorción en lulo y mora se ajustó a los tres modelos, lo que implicaría asumir (i) que la adsorción se da sobre una superficie homogénea (monocapa), sin embargo en este caso aunque se da una adsorción en monocapa, también es localizada, independiente y sobre una superficie heterogénea debido a que no existe una homogeneidad energética de sitios dado que existe la posibilidad de una variedad de tipos de grupos funcionales con energías asociadas diferentes, (ii) que la adsorción solo puede darse en un número finito de sitios localizados que son idénticos, y (iii) que no hay interacción lateral entre moléculas de adsorbato. Por el contrario el análisis no permite describir la distribución de la energía sobre la superficie del adsorbente. Al realizar los cálculos correspondientes los interceptos daban negativos para piña en particular, generando indeterminaciones, es decir no se logró el ajuste de los modelos Freundlich y D-R por lo cual no se pudo confirmar la naturaleza de la interacción al no obtener valores de energía que puedan evidenciarlo [27,28,29]

Una adsorción favorable tiende a tener la constante de Freundlich “n” que determina la intensidad de adsorción, entre 1 y 10, es decir entre mayor sea el valor de n implica una interacción fuerte entre biosorbente y el adsorbato algo que se puede evidenciar para el lulo (Cuadro 4), mientras que para mora el valor registrado estuvo alrededor de 1 indicando baja intensidad [27,30]

La **Figura 13** muestra el modelo linealizado de Langmuir (Ecuación 2) para los datos experimentales de los tres adsorbentes de menor y mayor tamaño de partícula 300 μm y 600 μm respectivamente, esto con el fin de determinar las

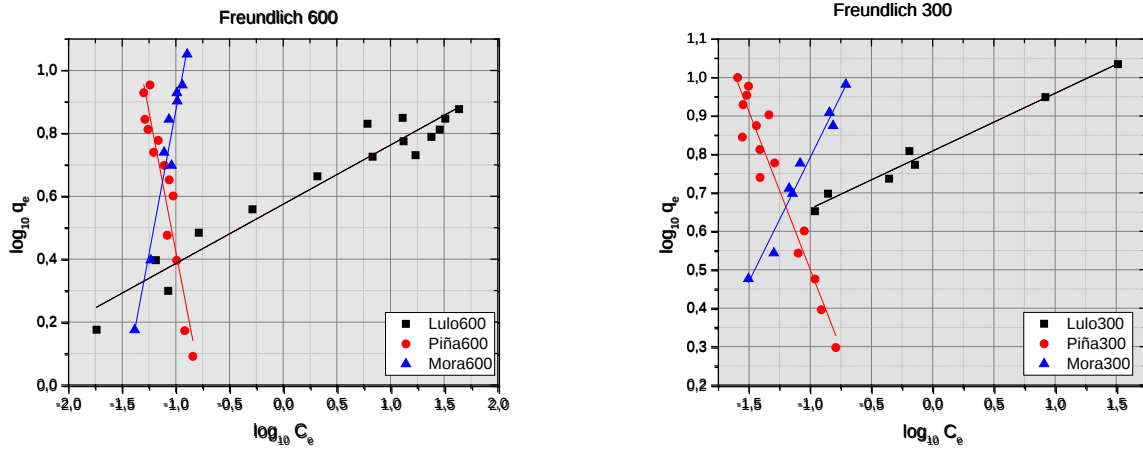
capacidades de cada adsorbente por medio de la obtención de las constantes planteadas en el modelo a partir de los valores de las pendientes y los interceptos, en este caso todos con pendientes positivas siendo la mayor pendiente para piña indicando saturaciones más rápidas; así mismo se puede evidenciar que todos los datos tienen un buen ajuste ya que el error estándar es mínimo con un rango de 0,01676 a 0,03555 para 600 μm y 0,00578 a 0,0177 para 300 μm , siendo menor para 300 μm en lulo y para 600 μm en piña, demostrando el mejor ajuste de los datos al modelo.

Figura 13. Isoterma de Langmuir 300 μm y 600 μm



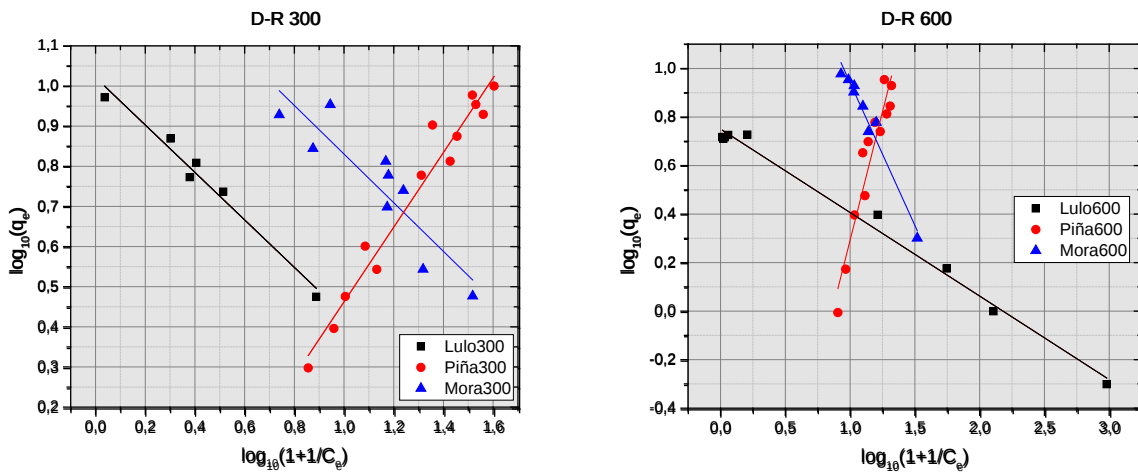
En la inclinación de las rectas (1/n) de la **Figura 14** del modelo linealizado de Freundlich (Ecuación 4) se evidencia como el tamaño de partícula influye en el incremento de la intensidad de adsorción, siendo más favorable en el tamaño de 300 μm para lulo y mora. De igual manera el error estándar para el tamaño de partícula de 300 μm tiene un rango de 0,00849 a 0,06425 presentando menor error el lulo, así mismo para el tamaño de partícula de 600 μm el lulo fue el que menor error presentó con un error de 0,01366 demostrando un buen ajuste al modelo.

Figura 14. Isoterma de Freundlich 300 μm y 600 μm



En la **Figura 15** del modelo linealizado de D-R (Ecuación 8) se evidencia en la inclinación de las rectas como el tamaño de partícula influye en el incremento de la energía libre relacionada a la adsorción, siendo más favorable en el tamaño de 300 μm para lulo y mora.

Figura 15. Isoterma de Dubinin-Radushkevich 300 y 600 μm



4.1.2. Experimento cinético

Los resultados de aplicar el procedimiento expuesto en el numeral 3.2.4 de este documento se presentan en las siguientes subsecciones.

4.1.2.1. Mediciones

Se calcularon las eficiencias de remoción (**Cuadro 5**) y se pudo observar que a medida de que el tiempo de contacto aumentaba así mismo la eficiencia de remoción, esto debido a que a tiempos cortos no se ha logrado la saturación de los sitios activos disponibles. De igual manera a medida que se incrementó la masa del adsorbente las eficiencias mejoraron, esto debido a una mayor disponibilidad de sitios activos respecto al volumen de la solución. Así mismo se pudo evidenciar que la fruta con mayor eficiencia de remoción al tiempo t fue la mora con 1,0 g de biomasa ya que al primer tiempo considerado en el experimento ya había superado una remoción del 95% demostrando que reacciona a tiempos cortos y que puede soportar concentraciones altas, a diferencia del lulo con eficiencias bajas que no superaron el 50% de remoción[19].

Cuadro 5. Eficiencias de Remoción de Cr (VI) al tiempo t

Eficiencias de Remoción %									
T	Mora			Lulo			Piña		
min	0,3 g	0,5 g	1 g	0,3 g	0,5 g	1g	0,3 g	0,5 g	1 g
0.5	29,01	47,15	97,72	2,549	0,450	14,790	8,497	23,075	48,714
1.0	29,36	53,88	98,26	-2,790	2,699	19,011	15,201	26,796	49,142
2.0	31,53	54,36	91,24	-5,366	5,372	15,994	14,101	25,410	56,872
3.0	25,27	56,10	88,12	-2,608	7,095	18,331	38,052	24,129	51,754
4.0	29,30	53,82	99,52	1,523	4,117	21,174	12,052	21,311	52,551
5.0	33,96	58,48	91,31	0,098	7,409	21,061	15,746	27,321	56,787
18	42,71	68,30	99,74	17,774	19,002	37,053	17,591	30,000	59,001
54	45,51	84,42	99,74	12,999	20,299	38,249	21,067	33,079	59,350
90	46,92	96,48	99,77	13,425	19,912	40,182	16,833	32,173	63,746
144	48,46	88,99	99,76	11,560	23,879	41,822	20,832	30,383	69,124
180	54,02	93,28	99,77	19,037	25,222	41,825	21,599	34,075	104,108

4.1.2.2. Modelos Cinéticos

Los parámetros correspondientes a los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden, difusión intrapartícula y el de difusión en el film líquido se presentan en el **Cuadro 6**, el criterio utilizado para determinar si el modelo se ajusta de manera adecuada incluyó considerar el coeficiente de determinación, error estándar de la regresión y la consistencia de las constantes o parámetros obtenidos con cada

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág40 de 58

uno. El valor de la constante de velocidad de adsorción en el modelo de pseudo-segundo orden fue mayor para piña y menor para lulo, esto debido a que a estas concentraciones dicho adsorbente requiere de un tiempo más largo para llegar a un equilibrio, por lo tanto el valor de esta constante disminuye[31]. En cuanto al valor de la constante de velocidad en el modelo de difusión intrapartícula el mayor fue para mora y el menor para piña, así mismo se puede evidenciar que el valor de los interceptos (C) aumenta con respecto al de la constante, lo que según la bibliografía está relacionado con el aumento en el espesor de la capa límite, que conduce a la mayor contribución de la adsorción a la superficie en la etapa de control de la velocidad, en cuanto al modelo de difusión en el film líquido el valor de los coeficientes de difusión (Kf) son bajos, indicando que el adsorbato se transfiere a través de la película líquida de manera lenta influyendo en el proceso de adsorción, sin embargo el lulo fue el que presento valores más altos para 1,0 g [50].

Cuadro 6. Constantes de velocidad, modelos cinéticos

Biosorbente	Masa	Pseudo Segundo orden			Modelo de difusión intrapartícula			Modelo Difusión en el film líquido	
		K ₂ (g/mg min)	Q _e (mg/g)	R ²	K _p (mg/g min ^{0,5})	C	R ²	K _f (Cm/s)	R ²
Mora	0,3	0,00855	35,676	0,994	1,3652	19,2540	0,973	No hubo ajuste	
	0,5	0,01055	38,462	0,998	1,7623	19,5991	0,988	0,0255	0,9931
	1	-0,13806	19,900	0,998	No hubo ajuste			0,0220	0,9874
Lulo	0,3	-0,01853	7,798	0,987	1,2337	-2,6493	0,975	No hubo ajuste	
	0,5	0,00621	10,859	0,982	0,8452	0,7765	0,982	0,01532	0,9866
	1	0,01060	8,313	0,996	No hubo ajuste			0,04092	0,9701
Piña	0,3	0,02966	14,382	0,987	0,8345	7,5228	0,963	No hubo ajuste	
	0,5	0,06462	13,504	0,995	0,4022	9,6097	0,972	0,02508	0,9766
	1	0,04273	13,943	0,996	No hubo ajuste			0,01491	0,9899

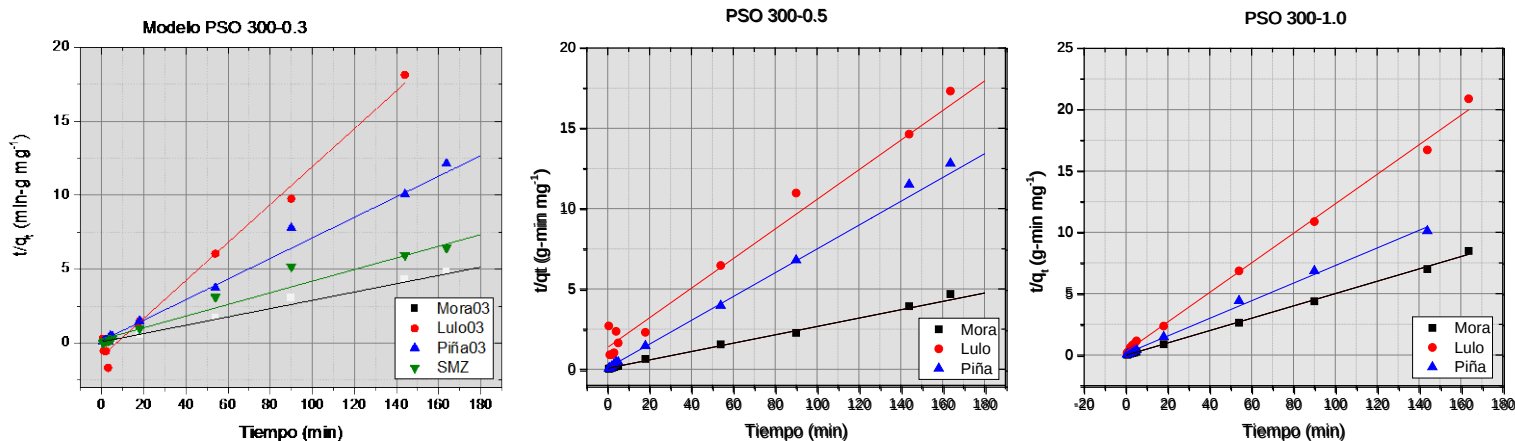
El **Cuadro 7** resume la relación entre los parámetros de cada modelo y los aspectos que afectan los procesos de adsorción

Cuadro 7. Pasos de adsorción asociados a modelos cinéticos

Pasos adsorción		Consecuencias fallo	Causas	Modelo Asociado		
				PSO	IPD	LFD
(i)	Transporte adsorbato desde el líquido hasta la superficie externa del ADS	La adsorción tendrá un transporte limitado (proceso físico) y las interacciones con la superficie sólida no puede determinar la eficiencia del sólido	Malas mezclas, tamaño de partícula, diluciones del adsorbato	Fue el modelo que presento la correlaciones más altas	No aplica	
(ii)	Difusión del adsorbato a través de la película líquida	El proceso físico de difusión a través de la película líquida influye en el resultado del proceso y la eficiencia del adsorbente con bajas posibilidades de intervenir en su mejoramiento.	Cuando se trata de un adsorbente poroso, la difusión del poro es importante cuando la concentración del adsorbato aumenta dificultando la ejecución de los pasos (ii) y (iii)		El que presentó las correlaciones más bajas	Presentó buenas correlaciones
(iii)	Interacciones con los átomos de la superficie llevando a una quimisorción o fisorción	Debido a las propiedades del adsorbente, sin embargo la adsorción se controla mediante un proceso químico y la eficiencia del adsorbente puede ser influida controlando adecuadamente las interacciones			No aplica	

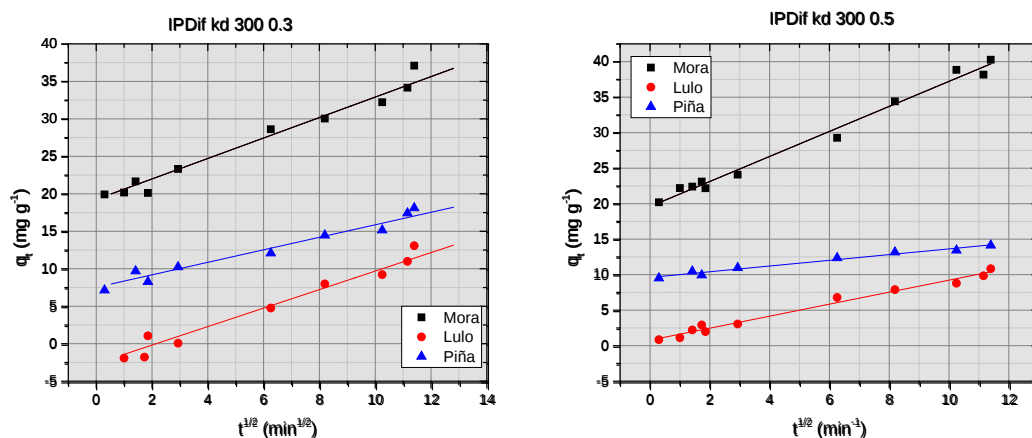
La **Figura 16** muestra el modelo linealizado de Pseudo-segundo orden para los datos experimentales de las tres masas 0,3; 0,5 y 1,0 g respectivamente, todos con pendientes positivas siendo la mayor la correspondiente a Lulo indicando las tasas de adsorción menos favorables comparadas con las otras dos frutas al saturarse en un menor tiempo, así mismo se puede evidenciar que todos los datos tienen un buen ajuste y el error estándar que muestra cuán cercanos están los datos a la línea de tendencia es mínimo con un rango de 0,000698 a 0,00583 para 0,3 g, 0,0004072 a 0,00395 para 0,5 g y 0,000650 a 0,0023 para 1,0 g, siendo el de menor error para las tres masas la mora.

Figura 16. Modelos pseudo segundo orden



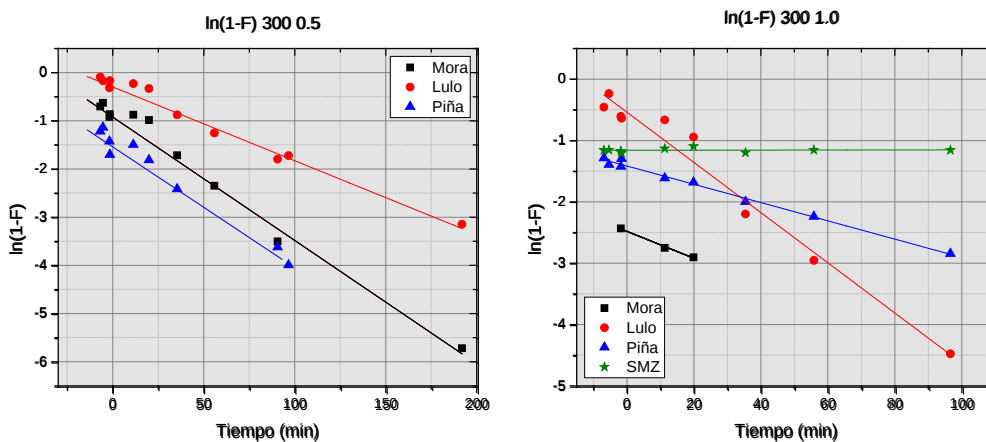
La **Figura 16** muestra el modelo linealizado de difusión intrapartícula para los datos experimentales de las masas de 0,3 y 0,5 g respectivamente, todos con pendientes positivas siendo la mayor para la mora indicando velocidades altas de adsorción, así mismo se puede evidenciar que todos los datos tienen un buen ajuste y el error estándar que muestra cuán cercanos están los datos a la línea de tendencia es bajo sin embargo son errores mayores al del modelo de pseudo-segundo orden con un rango de 0,057 a 0,0762 para 0,3 g y 0,025 a 0,0626 para 0,5 g el de menor error para ambas masas la piña. El mejor ajuste al modelo lo presento lulo ya que su intercepto fue muy cercano a cero, indicando una influencia por el proceso de difusión en la cinética [31].

Figura 17. Modelo difusión intrapartícula



La **Figura 17** muestra el modelo linealizado de difusión en el film líquido para los datos experimentales de las masas de 0,5 y 1,0 g respectivamente, las pendientes que son más inclinadas representan un mayor coeficiente de difusión, por ende una transferencia del adsorbato a través de la película líquida de manera rápida influyendo en el proceso de adsorción, siendo mayores para piña y mora con 0,5 g y mayor para lulo con 1,0 g de adsorbente.

Figura 18. Modelo difusión en el film líquido



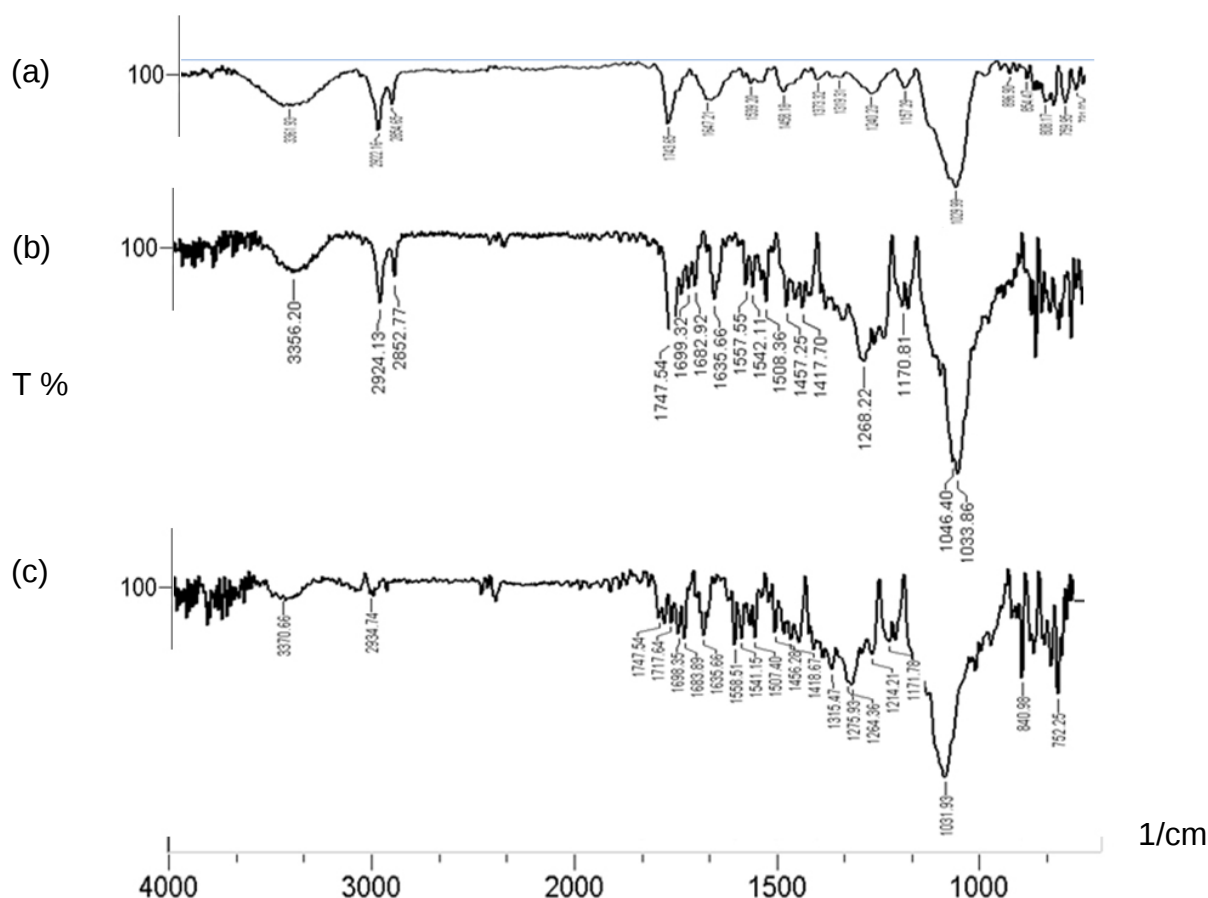
4.1.3. Espectrofotometría DRIFT

Los espectros infrarrojos para cada fruta se registraron para adquirir la información sobre los cambios de número de onda en los grupos funcionales en el intervalo de 700 a 4.000 cm^{-1} . En la **Figura 19,20y 21** se presentan los espectros obtenidos para cada fruta (a) sin modificar, (b) modificada sin Cr (VI) y (c) modificada con contenido de Cr (VI). En los **Cuadros8, 9 y 10** se presentan los grupos funcionales asociados a las bandas detectadas para cada uno de los casos evaluados. Como se puede observar para todas las frutas antes de realizar la modificación la intensidad de las bandas detectadas es menor, a diferencia de cuando se realiza la modificación a la biomasa, esto es debido a que al realizar la modificación química se recortaron cadenas largas activando la superficie del material, para hacer más eficiente el paso de la adsorción que hace referencia a las interacciones con los átomos de la superficie llevando a una quimisorción. En las **Figura 19 (c),20 (c) y 21(c)** se reduce la intensidad de las bandas esto debido a la disminución de la vibración de los sitios activos al unirse a una molécula compleja como lo es el ión cromato. En los tres casos para cada adsorbente se detectaron los mismos grupos funcionales, sin embargo el número de bandas aumentaba o disminuía representado por un corrimiento en los espectros esto respecto a los cambios a los que fue sometido como la modificación química y su posterior

exposición a Cr (VI) ya que los grupos funcionales presentes forman puentes de hidrogeno atrapando al ión cromato [51, 52]

Como se puede observar para lulo en la **Figura 19** antes de realizar la modificación (a) la intensidad de las bandas detectadas es menor, a diferencia de cuando se realiza la modificación a la biomasa (b), esto es debido a que al realizar la modificación química se recortaron cadenas largas activando la superficie del material, para hacer más eficiente el paso de la adsorción que hace referencia a las interacciones con los átomos de la superficie llevando a una quimisorción. Posteriormente la intensidad de las bandas se reduce (c) esto debido a la disminución de la vibración de los sitios activos al unirse a una molécula compleja como lo es el ión cromato

Figura 19. Espectro Infrarrojo Lulo (a) sin modificar (b) modificado(c) Con Cr (VI)



En el Cuadro 8 se presentan los grupos funcionales obtenidos en los espectros asociados al número de bandas del lulo para cada caso al realizar la revisión de bibliografía, donde se demuestra la variedad de grupos funcionales que presenta este tipo de materiales y la afinidad que tienen con el ión cromato.

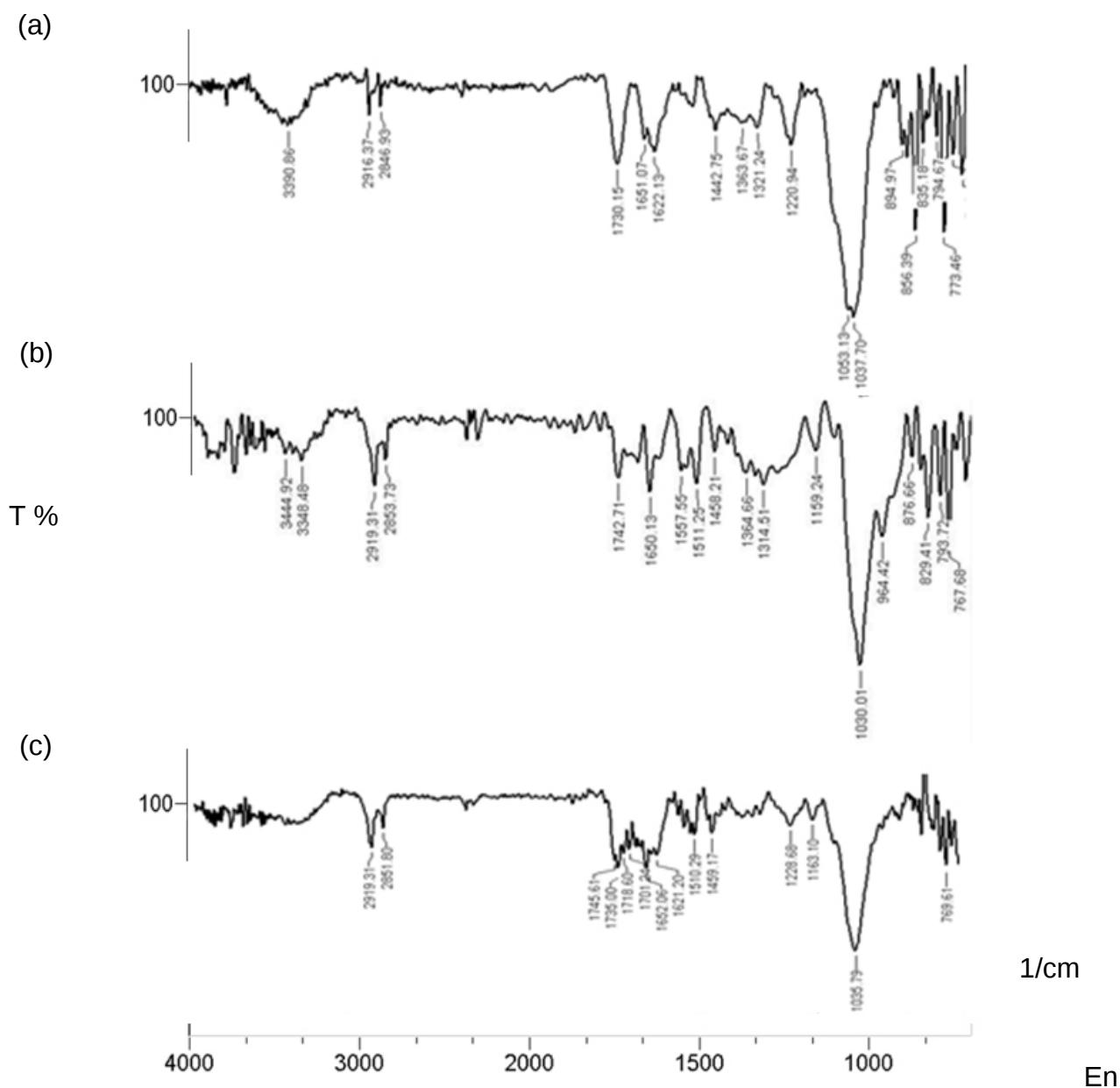
Cuadro 8. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Lulo

Fruta	Bandas	Asignación
Lulo sin modificar (a)	759,95-896,9	Compuestos aromáticos C=H
	1029,99-1373,32	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1458,18-1647,21	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1743,65	Ester (C=O)
	2854,65-2922,16	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3361,93	alcohol (O-H)
Lulo Modificado (b)	1033.86-1268,22	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1417.70-1682,92	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1747,54	Ester (C=O)
	2852.77-2924.13	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3356,2	Alcohol (O-H)
Lulo con Cr (VI) (c)	752.25-840.8	Compuestos aromáticos C=H
	1031.93-1315.47	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1418.67-1683,89	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1717.64-1747.54	ácido carboxílico O-H, cetona (C=O), aldehído (C=O), ester (C=O)
	2934,74	ácido carboxílico (O-H), alcano (C-H)
	3370,66	Alcohol O-H

Como se puede observar para mora en la **Figura 20** antes de realizar la modificación (a) la intensidad de las bandas detectadas es menor, a diferencia de cuando se realiza la modificación a la biomasa (b), esto es debido a que al realizar la modificación química se recortaron cadenas largas activando la superficie del material, para hacer más eficiente el paso de la adsorción que hace referencia a

las interacciones con los átomos de la superficie llevando a una quimisorción. Posteriormente la intensidad de las bandas se reduce (c) esto debido a la disminución de la vibración de los sitios activos al unirse a una molécula compleja como lo es el ión cromato

Figura 20. Espectro Infrarrojo Mora (a) sin modificar (b) modificada (c) con Cr (VI)



 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág47 de 58

el Cuadro 9 se presentan los grupos funcionales obtenidos en los espectros asociados al número de bandas de la mora para cada caso al realizar la revisión de bibliografía, donde se demuestra la variedad de grupos funcionales que presenta este tipo de materiales y la afinidad que tienen con el ión cromato.

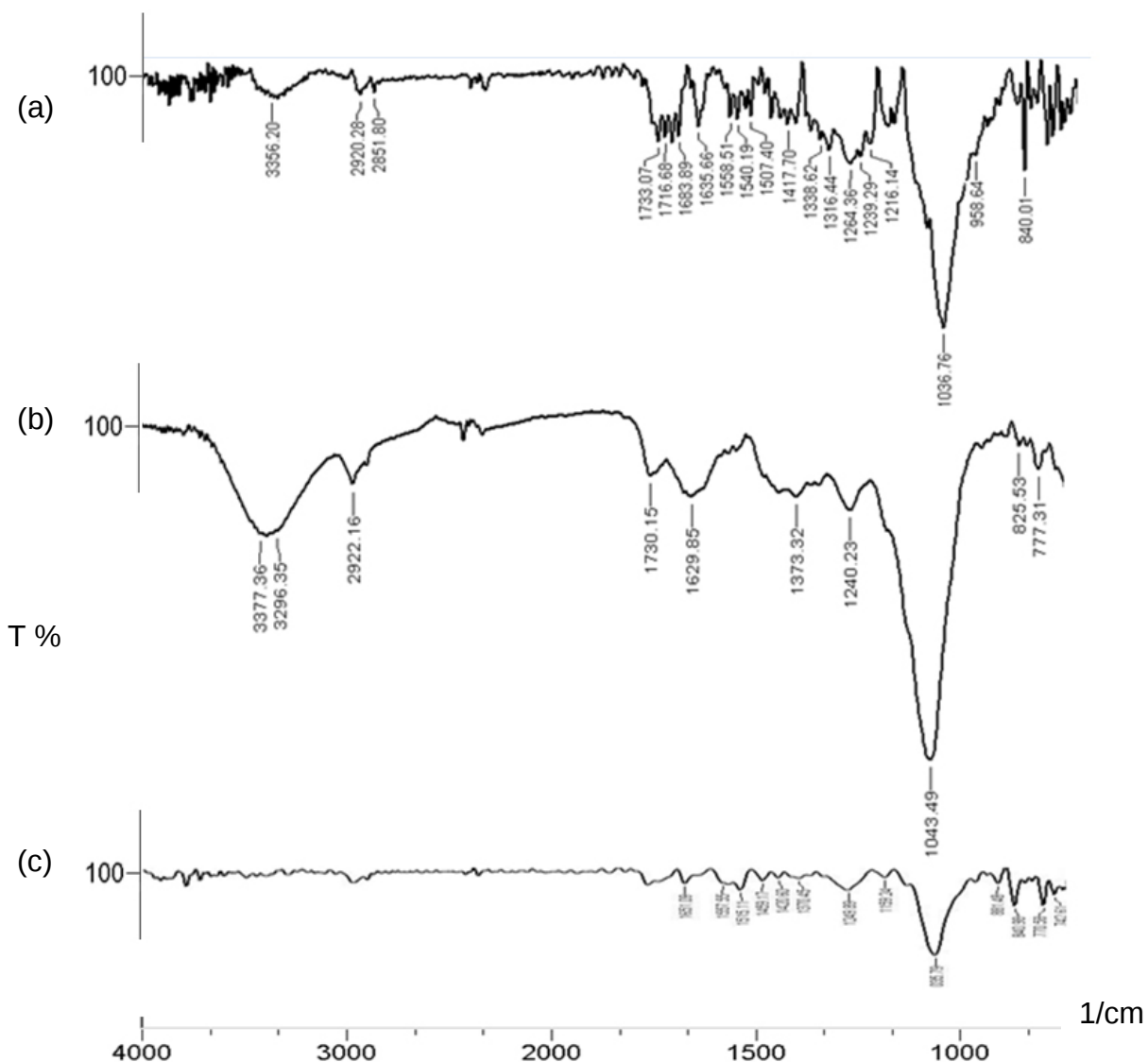
Cuadro 9. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Mora

Fruta	Bandas	Asignación
Mora sin modificar (a)	773,46-894,97	Compuestos aromáticos C=H
	1037,70-1363,67	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1442,75-1651,07	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1730,15	Ester (C=O)
	2846,93-2916,37	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3390,86	Alcohol (O-H)
Mora modificada (b)	767,68-964,42	Compuestos aromáticos C=H
	1030,01-1364,66	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1458,21-1650,13	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1742,71	Ester (C=O)
	2853,73-2919,31	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3348,48-3444,92	Alcohol (O-H)
Mora con Cr (VI) (c)	769,61	Compuestos aromáticos C=H
	1035,79-1228,68	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1459,17-1652,06	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1701,27-1745,61	Ester (C=O)
	2851,80-2919,31	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)

Como se puede observar para piña en la **Figura 21** antes de realizar la modificación (a) la intensidad de las bandas detectadas es menor, a diferencia de cuando se realiza la modificación a la biomasa (b), esto es debido a que al realizar la modificación química se recortaron cadenas largas activando la superficie del material, para hacer más eficiente el paso de la adsorción que hace referencia a las interacciones con los átomos de la superficie llevando a una quimisorción.

Posteriormente la intensidad de las bandas se reduce (c) esto debido a la disminución de la vibración de los sitios activos al unirse a una molécula compleja como lo es el ión cromato.

Figura 21. Espectro Infrarrojo Piña (a) sin modificar (b) modificada (c) con Cr (VI)



En el Cuadro 10 se presentan los grupos funcionales obtenidos en los espectros asociados al número de bandas de la piña para cada caso al realizar la revisión de bibliografía, donde se demuestra la variedad de grupos funcionales que presenta este tipo de materiales y la afinidad que tienen con el ión cromato.

Cuadro 10. Grupos Funcionales asociados a cada banda en Piña

Fruta	Bandas	Asignación
Piña sin modificar (a)	840-958,64	Compuestos aromáticos C=H
	1036,76-1338,62	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1417,70-1683,89	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1716,68-1733,07	Ester (C=O)
	2851,80-2920,28	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3356,2	Alcohol (O-H)
Piña modificada (b)	777,31-825,53	Compuestos aromáticos C=H
	1043,49-1373,32	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1629,85	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)
	1730,15	Ester (C=O)
	2922,16	ácido carboxílico (O-H), alcanos (C-H), Aldehído (C-H)
	3296,35-3377,36	Alcohol (O-H)
Piña con Cr (VI) (c)	742,61-881,48	Compuestos aromáticos C=H
	1035,79-1370,45	Amina (C-N), anhídrido (O-C), ácido carboxílico (C-O), éter (C-O), alcohol (C-O)
	1420,60-1651,09	Aromáticos (C=C), Amida (N-H), Amina (NH ₂), Alqueno (C=C), Amida (C=O)

4.1.4. Efectos ambientales, sociales y económicos

A partir de los resultados obtenidos en cuanto a la eficiencia de los residuos utilizados, se hizo una comparación con el desempeño de una zeolita modificada de un experimento independiente realizado en el mismo laboratorio (datos no publicados), en cuanto a los impactos a nivel ambiental social y económico que

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág50 de 58

tiene la técnica de biosorción con estos residuos, comparado con la adsorción por medio de las zeolitas modificadas. Se tuvieron en cuenta diferentes variables, desde la generación de la materia prima, hasta su posible implementación a nivel industrial

Empezando con la generación de la materia prima, hay un impacto positivo para la técnica de biosorción ya que el material utilizado son residuos generados por un proceso agroindustrial, a diferencia de la zeolita que requiere ser obtenida por procesos de minería a cielo abierto, donde este tipo de extracción genera un impacto ambiental negativo.

Comparado con la zeolita, la biomasa residual requiere un mayor consumo de energía ya que este material tiene un alto porcentaje de agua a diferencia de la zeolita, sin embargo al momento de realizar la activación química ambos materiales tienen que pasar por un proceso de secado. Aun así este proceso se puede reemplazar por secado al sol el cual evitaría el consumo de energía disminuyendo tanto costos como impactos.

Para el desarrollo de los experimentos tanto para la biomasa como para la zeolita se requiere la misma cantidad de energía, sin embargo dependiendo la eficiencia del material se puede utilizar mayor o menor cantidad de agua para las diluciones de la muestra al momento de ser medidas, generando así una mayor o menor cantidad de residuos líquidos peligrosos por su contenido en Cr (VI)

Aunque el desempeño de la biomasa es mayor al desempeño de la zeolita, ambos generan un impacto positivo sobre los recursos, ya que es una técnica eficiente para la eliminación de Cr (VI) en el agua, aun así la biomasa presenta una ventaja comparativa respecto a la zeolita, teniendo en cuenta que también disminuye impactos asociados a la disminución y aprovechamiento de residuos orgánicos, siendo estos los de mayor generación a nivel nacional.

La implementación de adsorbentes en sectores industriales que generen residuos peligrosos y en el sector de servicios públicos asociados a la potabilización de agua para consumo, es una opción viable, teniendo en cuenta que son materiales de bajo costo comparado con otro tipo de tecnologías y con eficiencias a niveles de trazas, sin embargo si se hace una mala disposición de estos materiales se puede acarrear un problema aun mayor por la posible contaminación de suelos y de aguas por escorrentía.

Este tipo de materiales permite la recuperación del metal que quedó contenido en el biosorbente, generando una desorción y la posibilidad de implementarlo nuevamente al proceso productivo, generando una reducción en costos de material.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág51 de 58

5. IMPACTO SOCIAL, HUMANÍSTICO Y AMBIENTAL DEL PROYECTO

El presente proyecto genera un importante impacto ambiental positivo al promover la sostenibilidad de las actividades económicas que generan contaminación por Cr (VI), favoreciendo aspectos ambientales, sociales y económicos. Adicionalmente, la materia prima utilizada para la realización de este proyecto consistió en residuos agroindustriales, un tipo de residuo que se genera en alta cantidad considerando que Colombia es un país de vocación agrícola. Igualmente se genera un vínculo entre dos sectores productivos, para el sector agro industrial al generar una disminución de sus residuos no solo a corto plazo, probablemente a largo plazo también, y para el sector industrial una posible implementación de sistemas de mitigación de la contaminación con la posibilidad de convertirse en una alternativa de eliminación. Por otro lado se pueden enunciar tres aspectos más: (i) la implementación y uso de estos nuevos materiales podrían mejorar la calidad de vida de poblaciones expuestas principalmente y de toda la población en general, al propiciar la disminución en los vertimientos de la carga de Cr (VI), que es muy tóxico y genera alteraciones a la salud, (ii) esta implementación da valor agregado a un tipo de recurso renovable, de fácil implementación y de bajo costo que es generado continuamente; y (iii) genera la posibilidad de recuperar metales a partir de material adsorbente

6. CONCLUSIONES

La modificación Fenton ayuda al incremento de las eficiencias en los biosorbentes, evidenciado a partir de los espectros infrarrojos, ya que estos al ser activados aumentaron la intensidad de sus bandas permitiendo inferir en un aumento de sitios disponibles de unión. Así mismo es evidente que el tamaño de partícula influye en los resultados, teniendo en cuenta que se realizó primero la separación y luego la activación.

Los experimentos realizados en el equilibrio mostraron una mayor capacidad de adsorción para lulo y mora y una mayor afinidad general de Cr (VI) para lulo, teniendo en cuenta que los modelos utilizados lograron describir los mecanismos de adsorción para estas dos frutas, sin embargo los datos experimentales de la piña se ajustaron satisfactoriamente únicamente para el modelo de Langmuir el cual no confirma la naturaleza de la interacción al no obtener valores de energía que puedan evidenciar el mecanismo de adsorción, Aun así las biomásas de piña y mora demostraron una mayor eficiencia de remoción y puede estar relacionada con la disponibilidad de sitios activos.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág52 de 58

Los estudios cinéticos mostraron mayores velocidades de reacción para la adsorción de cromo hexavalente para la mora y el lulo, así como una mayor tasa inicial de difusión intrapartícula.

A partir del experimento en el equilibrio y el desarrollo de los modelos de adsorción se obtuvo un q_e para la concentración máxima. Al revisar el q_e obtenido en los modelos desarrollados a partir del experimento cinético donde se duplicó la concentración de Cr(VI) se incrementó esta capacidad, evidenciando que no se explotó todo el potencial de dichos adsorbentes.

Los valores obtenidos de tasas y mecanismos de adsorción para cada adsorbente a partir de los modelos en el equilibrio y cinéticos están relacionados a la cantidad de grupos funcionales presentes en cada fruta que puedan crear enlaces con el ion cromato demostrando un mecanismo de quimisorción principalmente.

Las intensidades de las bandas y los desplazamientos de los números de onda demuestran la interacción del cromo con los grupos funcionales presentes en los adsorbentes, donde claramente la vibración de moléculas de los grupos funcionales se reduce al atrapar el ion cromato que hace que la molécula se ponga más pesada

Se puede pensar en un dimensionamiento de este proceso para la implementación a nivel industrial teniendo en cuenta que los resultados para dos de los adsorbentes en los experimentos en el equilibrio y cinéticos fueron favorables comparados con otro tipo de residuos agroindustriales, sin embargo hay materiales con capacidades mayores. Aun así las tasas de reacción son favorables, aspecto que es sumamente importante para el dimensionamiento de esta técnica a nivel industrial, ya que se puede pensar en la desorción y por ende recuperación del metal y del adsorbente.

Los beneficios que trae esta técnica a nivel ambiental social y económico permiten pensar en un dimensionamiento a nivel industrial, al aprovechar materiales que tienen una generación continua y por ende dando un valor agregado a este tipo de residuos, lo que conllevaría a la mejora de la calidad de vida de poblaciones al disminuir la exposición a este Cr (VI) que es altamente tóxico y perjudicial para la salud.

7. RECOMENDACIONES

Es necesario que se incremente el número de experimentos para la optimización de los resultados, tomando valores extremos de los factores determinantes que controlan las interacciones químicas del proceso de adsorción.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág53 de 58

Se recomienda realizar un experimento en flujo continuo generando curvas de ruptura que sirvan a mejorar el dimensionamiento de estos procesos a nivel industrial, así mismo evaluar la desorción y todas sus implicaciones como la posible recuperación del metal para implementarlo nuevamente en el proceso productivo.

Para reforzar las líneas de investigación “Tecnologías ambientales” y “Salud Ambiental” de la Facultad de Ingeniería Ambiental es importante reforzar en infraestructura y equipamiento los laboratorios de la universidad para que los experimentos tengan mayor calidad y confiabilidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Gupta y B. Babu, «Utilization of waste product (tamarind seeds) for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics, and regeneration studies,» *Journal of Environmental Management*, vol. 90, pp. 3013-3022, 2009.
- [2] International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Chromium, Nickel and Welding, Lyon: IARC, 1990.
- [3] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), «Resumen de Salud Pública Cromo,» ATSDR, USA, 2000.
- [4] B. Saha y C. Orvig, «Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 254, nº 23-24, pp. 2959-2972, 2010.
- [5] S. O. Lesmana, N. Febriana, F. Soetaredjo, J. Sunarso y S. Ismadji, «Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 44, nº 1, pp. 19-41, 2009.
- [6] L. Agouborde y R. Navia, «Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, nº 1-3, pp. 536-544, 2009.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág54 de 58

- [7] F. Fu y Q. Wang, «Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,» *Journal of Environmental Management*, vol. 92, nº 3, pp. 407-418, 2011.
- [8] A. Bhatnagara, M. Sillanpääb y A. Witek-Krowiakc, «Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, p. 244–271, 15 Junio 2015.
- [9] United Nations Environment Programme (UNEP), Converting waste agricultural biomass into a resource, Osaka/shiga: UNEP, 2009.
- [10] D. Sud, G. Mahajan y M. P. Kaur, «Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review,» *Bioresource Technology*, vol. 99, nº 14, pp. 6017-6027, 2008.
- [11] T. Nguyen, H. Ngo, W. Guo, J. Zhang, S. Liang, Q. Yue, Q. Li y T. Nguyen, «Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater,» *Bioresource Technology*, vol. 148, pp. 574-585, 2013.
- [12] M. Jimenez-Cedillo, M. Olguín, C. Fall y A. Colin-Cruz, «As (III) y As (V) de sorción en la no pirolizado biomasa modificada hierro y pirolizado de *Petroselinum crispum* (perejil),» *Journal of Environmental Management*, vol. 117, pp. 242-252, 2013.
- [13] D. Park, Y.-S. Yun y J. Park, «The past, present, and future trends of biosorption,» *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 15, nº 1, pp. 86-102, 2010.
- [14] K. Chojnacka, «Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications,» *Environment International*, vol. 36, nº 3, pp. 299-307, 2010.
- [15] J. Wang y C. Chen, «Research advances in heavy metal removal by biosorption,» *Acta Scientiae Circumstantiae*, vol. 30, nº 4, pp. 673-701, 2010.
- [16] B. Volesky, «Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century,» *hydrometallurgy*, vol. 59, nº 2-3, pp. 203-216, Febrero 2001.
- [17] B. Volesky, «Biosorption and me,» *Water Research*, pp. 4017-4029, 2007.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág55 de 58

- [18] N. Das, R. Vimala y P. Karthika, «Biosorption of heavy metals - An overview,» *Indian Journal of Biotechnology*, vol. 7, nº 2, pp. 159-169, 2008.
- [19] D. Kratochvil y B. Volesky, «Advances in the biosorption of heavy metals,» *Trends on biotechnology*, vol. 16, nº 7, pp. 291-300, 01 Julio 1998.
- [20] M. Fomina y G. Gadd, «Biosorption: current perspectives on concept, definition and application,» *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 3-14, Mayo 2014.
- [21] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov y M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, New York: Springer, 2003.
- [22] W. Weber, *Physiochemical processes for quality water control*, NY: Interscience, 1972.
- [23] A. W. E. Holleman, *Inorganic Chemistry*, Florida: Academic Press, 2001.
- [24] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller y F. Armstrong, *Shriver & Atkins, Química Inorgánica*, 4ta Edición, Oxford University Press, 2006.
- [25] F. Helfferich, *Ion Exchange*, New York: Dover Publications, 1995.
- [26] C. E. Harland, *Ion Exchange: Theory and Practice*, UK: Royal Society of Chemistry, 1994.
- [27] S. A. Sadeek, N. A. Negm, H. H. H. Hefni y M. M. A. Wahab, «Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures.,» *International journal of biological macromolecules*, vol. 81, pp. 400-409, 2015.
- [28] K. Srividya y K. Mohanty, «Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 155, nº 3, pp. 666-673, 2009.
- [29] K. Y. Foo y B. H. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, nº 1, pp. 2-10, 2016.
- [30] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. S. Giri Nandagopal y N. Selvaraju, «Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág56 de 58

byproducts,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, nº 1, pp. 398-414, 2014.

- [31] S. Gupta y K. Bhattacharyya, «Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 162, nº 1-2, pp. 39-58, 2011.
- [32] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati y S. Ismadji, «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 162, nº 2-3, pp. 616-645, 2009.
- [33] International Agency For Research of Cancer (IARC), «Chromium (VI) Compounds,» IARC, Francia.
- [34] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), «Toxicological Profile of Chromium,» ATSDR.
- [35] F. T. Stanin y P. Malcolm, «The Transport and Fate of Cr (VI) in the environment,» de *Chromium (VI) Handbook*, CRC Press, 2004, pp. 161-212.
- [36] G. M. Doria Herrera, P. A. Paz Ordoñez y A. Hormaza Anaguano, «Estandarización de la difenilcarbazida como indicador y acomplejante en la identificación de cromo hexavalente – Cr (VI),» *Producción + limpia*, vol. 8, nº 2, pp. 9-20, Julio 2013.
- [37] American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, Water Environment Federation, «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,» 1991.
- [38] Environmental Protection Agency (EPA), «METHOD 7196A, Chromium, hexavalent (Colorimetric),» EPA, 1992.
- [39] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons Ltd, 2004.
- [40] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*, Taylor and Francis Group, 2011.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág57 de 58

- [41] M. E. Argun, S. Dursun, M. Karatas y M. Gürü, «Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal,» *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 8691-8698, 2008.
- [42] A. Mishra, B. D. Tripathi y A. K. Rai, «Biosorption of Cr(VI) and Ni(II) onto Hydrilla Verticillata dried biomass,» *Ecological Engineering*, vol. 73, pp. 713-723, 201.
- [43] D. Forero, C. Orrego, D. Peterson y O. Coralia, «Chemical and sensory comparison of fresh and dried lulo (*Solanum quitoense* Lam.) fruit aroma,» *Food Chemistry*, vol. 169, pp. 85-91, Febrero 2015.
- [44] P. Brunerie y P. Maugeais, «Comparison of volatile components in two naranjilla fruit (*Solanum Quitoense* Lam.) pulp of different origin,» *Food Science and Human Nutrition*, vol. 29, pp. 163-174, 1992.
- [45] B. Kumar, K. Smita, C. Luis, A. Debut y Y. Angulo, «Biofabrication of copper oxide nanoparticles using Andean blackberry (*Rubus glaucus* Benth.) fruit and leaf,» *Journal of Saudi Chemical Society*, 07 Febrero 2015.
- [46] C. Osorio, N. Hurtado, C. Dawid, T. Hofmann, F. Heredia y A. Morales, «Chemical characterisation of anthocyanins in tamarillo (*Solanum betaceum* Cav.) and Andes berry (*Rubus glaucus* Benth.) fruits,» *Food chemistry*, vol. 132, pp. 1915-1921, 2012.
- [47] H. Dai y H. Huang, «Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink for effective removal of methylene blue,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 148, pp. 1-10, 2016.
- [48] B. de Barros Neto, I. S. Scarminio, Bruns y R. Edward, Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência en a indústria, Campinas SP: Unicamp, 2001.
- [49] A. Abdolali, H. H. Ngo, G. Wenshan, S. Lu, S.-S. Chen, N. Cong, X. Zhang, J. Wang y Y. Wu, «A breakthrough biosorbent in removing heavy metals: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analyses in a lab-scale study:,» *Science of The Total Environment*, vol. 542, nº Part A, pp. 603-611, 2016.

 UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS PRIMER CLAUSTRO UNIVERSITARIO DE COLOMBIA	FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL	
	ENTREGA DE INFORME FINAL DE OPCIÓN DE GRADO	Pág58 de 58

- [50] S. Ranghabashiyam y N. Selvaraju, «Evaluation of the biosorption potential of a novel *Caryota urens* inflorescence waste biomass for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions,» *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 47, pp. 59-70, 2015.
- [51] J. Coates, «Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach,» R.A. Meyers (Ed.) Copyright John Wiley & Sons Ltd, Newtown.
- [52] A. Segneanu, I. Gozescu, A. Sabici, P. Sfirloaga y Szabadai, «Organic Compounds FT-IR Spectroscopy,» Romania.
- [53] S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka y D. Adrian, «A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals,» *Water Research*, vol. 33, nº 11, pp. 2469-2479, 1999.
- [54] D. A. Oliveira, M. Angonese, C. Gomes y S. Ferreira, «Valorization of passion fruit (*Passiflora edulis* sp.) by-products: Sustainable recovery and biological activities,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 111, pp. 55-62, Mayo 2016.
- [55] J. K. Da Silva, C. B. Betim Cazarin y A. G. M. M. Batista, «Effects of passion fruit (*Passiflora edulis*) byproduct intake in antioxidant status of Wistar rats tissues,» *LWT - Food Science and Technology*, vol. 59, nº 2, pp. 1213-1219, Diciembre 2014.