



**ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE
CHIMBORAZO**

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS

**“EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RESIDUOS
FLORÍCOLAS (Tallos de rosa) COMO BIOADSORBENTE DE
CROMO PRESENTE EN LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA
CURTIEMBRE”**

TRABAJO DE TITULACIÓN

TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERA EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL

AUTORA: MARÍA BELÉN ORTIZ ESPINOSA

TUTOR: Ing. Carlos Alcibar Medina Serrano

Riobamba - Ecuador

2019

©2018, María Belén Ortiz Espinosa

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

El Tribunal del Trabajo de Titulación certifica que: El trabajo de investigación: “EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE RESIDUOS FLORÍCOLAS (Tallos de rosa) COMO BIOADSORBENTE DE CROMO PRESENTE EN LOS EFLUENTES DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE.” de responsabilidad de la señorita María Belén Ortiz Espinosa, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal del Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Ing. Carlos Alcibar Medina Serrano

DIRECTOR DEL

TRABAJO DE TTULACION

Ing. Paul Gustavo Palmay Paredes

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

Yo, MARÍA BELÉN ORTIZ ESPINOSA, soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este Trabajo de Titulación; y el patrimonio intelectual del Trabajo de Titulación, pertenece a la Escuela Superior Politécnica De Chimborazo.

María Belén Ortiz Espinosa

DEDICATORIA

A mi padre Joel por su apoyo y valiosos consejos durante el transcurso de mi carrera y toda mi vida.

A mi madre Viviana por su comprensión, amor y paciencia.

A mis hermanos José y Pao por su cariño incondicional.

Y a mí querido sobrino Matías quien con sus ocurrencias siempre logra sacarme una sonrisa.

Belén

AGRADECIMIENTO

A Dios por darme la fortaleza y sabiduría para cumplir mis metas y propósitos en la vida.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo por los conocimientos adquiridos para formarme profesionalmente.

A Fabián Jordán por todo su apoyo y cariño durante mi vida universitaria.

Al Doctor Jorge Silva por toda su ayuda en la realización de este trabajo de titulación.

Al Ingeniero Carlos Medina por su valioso aporte en esta investigación.

Al Doctor Julio Núñez y quienes trabajan en el Laboratorio de Investigación y Análisis Ambiental del GAD - AMBATO por abrirme las puertas para la realización de los análisis de mi investigación y sus valiosos conocimientos.

Belén

ABREVIATURAS

RF: Residuo florícolas

TR: Tallos de rosa

ppm: Partes por millón

kg: Kilogramo

IR: Infrarrojo

Cr: Cromo

mg: miligramos

g: gramos

cm: centímetros

pH: Potencial de Hidrogeno

h : horas

%: Porcentaje

IR: infrarojo

R²= Coeficiente de correlacion

qe: Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente

k₂: Constante de velocidad de pseudo segundo orden, (g.mg⁻¹.min⁻¹).

ks: Constante de equilibrio de Sips o constante de afinidad.

Ce: Concentración en equilibrio del metal en solución

Q: Capacidad de adsorcion de solido en el equilibrio

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I.....	3
1 MARCO TEORICO REFERENCIAL	3
1.1. Antecedentes de la Investigación	3
1.2. Cromo.....	4
1.2.1. Cromo en el ambiente.....	4
1.2.2. Contaminación por Cromo.....	5
1.3. La Industria Curtiembre.....	6
1.4. Etapas del proceso de curtido	6
<i>1.4.1. Salado</i>	<i>6</i>
<i>1.4.2. Remojo.....</i>	<i>6</i>
<i>1.4.3. Pelambre.....</i>	<i>6</i>
<i>1.4.4. Descarnado.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.5. Dividido.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.6. Desencalado.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.7. Rendido o purga.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.8. Piquelado.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.9. Curtición.....</i>	<i>7</i>
<i>1.4.9.1. Curtido mineral.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.9.2. Curtido vegetal.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.10 Ecurrido</i>	<i>8</i>
<i>1.4.11 Rebajado</i>	<i>8</i>
<i>1.4.12 Neutralización</i>	<i>8</i>
<i>1.4.13 Recurtición</i>	<i>8</i>
<i>1.4.14 Tintura.....</i>	<i>8</i>
<i>1.4.15 Engrase.....</i>	<i>9</i>

1.4.16	<i>Ecurrido</i>	9
1.4.17	<i>Secado</i>	9
1.4.18	<i>Lijado</i>	9
1.4.19	<i>Cuero terminado</i>	9
1.5	La contaminación de las curtiembres	11
1.6	Técnicas de tratamiento para remoción de metales pesados en aguas residuales ..	12
1.6.1.	<i>Filtración por membrana</i>	12
1.6.2.	<i>Electrodialisis</i>	12
1.6.3.	<i>Osmosis Inversa</i>	12
1.6.4.	<i>Nanofiltración</i>	12
1.6.5.	<i>Ultrafiltración</i>	13
1.6.6.	<i>Intercambio Iónico</i>	13
1.6.7.	<i>Precipitación química</i>	13
1.7.	<i>Adsorción</i>	13
1.8	Tipos de Adsorción	14
1.8.1	<i>Adsorción Física</i>	14
1.8.2	<i>Adsorción Química</i>	14
1.9	Bioadsorción:	14
1.10	Bioadsorbentes	14
1.11	Equilibrio de adsorción	15
1.12	Parámetros que afectan la bioadsorción	15
1.12.1	<i>Influencia del pH en la adsorción</i>	15
1.12.2	<i>Tiempo de equilibrio en la adsorción</i>	15
1.12.3	<i>Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción</i>	16
1.13	Modelos cinéticos de adsorción	16
1.13.1	<i>Modelo de Pseudo Primer Orden</i>	16
1.13.2	<i>Modelo de Pseudo Segundo Orden</i>	16
1.14	Isotermas de adsorción	17
1.15	Tipos de isotermas	17

1.15.1	Isotermas tipo “S”:	17
1.15.2	Isotermas tipo “L” (Langmuir):	17
1.15.3	Isotermas tipo “H” (High affinity):	17
1.15.4	Isotermas tipo “C” (Constant):	18
1.16.	Modelos de isotermas	18
1.16.1	Isoterma de Langmuir	18
1.16.2	Isoterma de Freundlich	19
1.16.3	Isoterma de Langmuir-Freundlich o Sips	19
1.17	Residuos Agrícolas	20
1.18	Residuos florícolas	20
CAPÍTULO II		21
2.	MARCO METODOLÓGICO	21
2.1.	<i>Tipo de Investigación</i>	21
2.2.	<i>Diseño de Investigación</i>	21
2.3	<i>Unidad de Análisis</i>	21
2.4	<i>Población de Estudio</i>	21
2.5	<i>Tamaño de la Muestra</i>	22
2.6	<i>Selección de la muestra</i>	22
2.7	Técnicas de Recolección de Datos	22
2.7.1	<i>Obtención de la biomasa</i>	22
2.7.2	<i>Pre tratamiento del bioadsorbente</i>	23
2.7.3	<i>Obtención de las muestras del efluente de curtido</i>	24
2.7.4	<i>Caracterización del efluente</i>	25
2.7.4.1	<i>Determinación de la Temperatura</i>	25
2.7.4.2	<i>Determinación del pH</i>	25
2.7.4.3	<i>Determinación de la Conductividad eléctrica</i>	25
2.7.4.4	<i>Determinación de solidos suspendidos totales (SST)</i>	25
2.7.4.5	<i>Determinación de solidos disueltos totales SDT</i>	25
2.7.4.6	<i>Determinación de solidos totales</i>	25
2.7.4.7	<i>Determinación de Cromo Total</i>	25

2.7.5 Caracterización del bioadsorbente (tallos de rosa)	28
2.7.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	26
2.7.5.2 Densidad.....	26
2.7.5.3 Humedad.....	26
2.7.5.4 Cenizas.....	27
2.7.6 Estudio de los factores que influyen en la adsorción	29
2.7.6.1 Efecto de la dosis de adsorbente.....	29
2.7.6.2 Efecto del pH en la adsorción.....	29
2.7.7 Estudio de la cinética de adsorción	30
2.7.8 Estudio de isothermas de adsorción	30
2.7.9 Aplicación del bioadsorbente en una muestra real del efluente de la curtiembre.	31
CAPITULO III	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1. Determinación de la población y muestra	32
3.2. Pretratamiento del bioadsorbente	32
3.3. Caracterización del efluente.	34
3.4. Caracterización del bioadsorbente	35
3.4.1 Análisis físico del bioadsorbente.....	35
3.4.2 Análisis IR del adsorbente virgen.....	36
3.4.3 Análisis IR del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico 0,5M.....	37
3.4.4 Análisis IR del bioadsorbente modificado con Hidróxido de Sodio 0,5M	38
3.4.5 Análisis IR del bioadsorbente modificado con Citrato de Sodio 0,5M.....	39
3.5 Efecto de la dosis de bioadsorbente en la adsorción	40
3.6 Estudio del efecto del pH en la adsorción	41
3.7 Estudio de la cinética de adsorción	43
3.7.1 Modelo de pseudo primer orden	44
3.7.2 Modelo de pseudo segundo orden.....	45
3.8 Estudio de isothermas de adsorción	46
3.9 Aplicación del bioadsorbente en una muestra real del efluente de la curtiembre PROMPELL S.A bajo las condiciones óptimas	47

CONCLUSIONES.....	48
RECOMENDACIONES.....	49
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-2: Resultados de los análisis del efluente de descarga de la etapa de curtido de Promepell S.A presente en su estudio ambiental.	24
Tabla 1-3: Análisis de las soluciones que se trataron con los bioadsorbentes modificados químicamente y el bioadsorbente virgen.....	32
Tabla 2-3: Valores promedio de los análisis físico-químicos de los efluentes de la etapa de curtido de la empresa durante el muestreo semanal del 25 de septiembre al 21 de octubre de 2017	34
Tabla 3-3: Resultados de análisis físicos del bioadsorbente	35
Tabla 4-3: Resultados de los ensayos de adsorción con diferentes dosis del bioadsorbente a partir de una solución sintética de 1508,5 ppm de cromo.....	40
Tabla 5-3: Resultados de los ensayos de adsorción a distintos valores de pH a partir de una solución sintética de 1.508,5 ppm de cromo.	41
Tabla 6-3: Resultados de los ensayos de adsorción a distintos valores de tiempo a partir de soluciones sintéticos de 1508.5 ppm de Cromo.	43
Tabla 7-3: Análisis de concentración de cromo en las muestras.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-2: Etapas del proceso de curtido.	11
Figura 2-1: Adsorción.....	13
Figura 3-1: Clasificación de Giles de las isothermas de adsorción en disolución.	18
Figura 1-2: Curva de calibración de Cromo Total a una longitud de onda de 357,9 nm.	27
Figura 1-3: Espectro Infrarrojo del bioadsorbente virgen.....	36
Figura 2-3: Espectro Infrarrojo del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico 0,5M.....	37
Figura 3-3: Espectro infrarrojo del bioadsorbente modificado con Hidróxido de Sodio 0,5M	38
Figura 4-3: Espectro infrarrojo del bioadsorbente modificado con Citrato de Sodio 0,5M	39
Figura 5-3: Resultados del efecto de la dosis sobre la adsorción.....	41
Figura 6-3: Resultados del efecto del pH sobre la adsorción.....	42
Figura 7-3: Influencia del tiempo en la adsorción	44
Figura 8-3: Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de Cromo.....	44
Figura 9-3: Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cromo.	45
Figura 10-3: Isoterma de Langmuir-Freundlich	46

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

Fotografía 1-2: Sitio de disposición final de los residuos de post-cosecha de la Florícola Diamond Roses.....	23
Fotografía 2-2: Bioadsorbente en contacto con diferentes soluciones para su modificación química.....	23
Fotografía 3-2: Toma de muestras de la etapa de curtido.....	24
Fotografía 4-2: Determinación de cromo total por espectroscopia de absorción atómica.....	27
Fotografía 1-3: Filtración de las muestras a ser analizadas	33

RESUMEN

Esta investigación evaluó la capacidad de los residuos florícolas (tallos de rosa) como bioadsorbente de cromo del efluente de curtido. En primer lugar se realizó una caracterización físico-química de este bioadsorbente, para luego llevar a cabo diferentes estudios de parámetros relevantes, tales como: dosis de biomasa, pH, tiempo de contacto. Con base a esto se determinó que el bioadsorbente virgen no posee una elevada eficiencia de adsorción, razón por la cual se procedió a modificar químicamente, con soluciones de ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y citrato de sodio por separado, obteniendo un mayor porcentaje de adsorción con el bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico. Con este adsorbente en soluciones sintéticas de sulfato básico de cromo se establecen, que las condiciones óptimas del proceso de adsorción son: 30 gramos, pH 6 y 20 horas. Se realizó el estudio la cinética de bioadsorción, alcanzando el equilibrio con el 69 % de remoción, el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales es el de Pseudo de Segundo Orden y en cuanto al estudio de equilibrio, se ve representado por la isoterma de Sips, la misma que establece una capacidad máxima de adsorción de 5,21 mg Cr /g bioadsorbente. Por último se probó el bioadsorbente en una muestra del efluente de la curtiduría Promepell S.A en las condiciones antes indicadas obteniéndose el 57,01% de remoción.

Palabras clave <BIOTECNOLOGIA>, <TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES>, <CROMO>, <RESIDUOS FLORICOLAS>, <TALLOS DE ROSA>, <BIOADSORBENTE>, <CINETICA DE ADSORCIÓN > <ISOTERMAS DE ADSORCION >, < CURTIEMBRE>

ABSTRACT

This research assessed the capacity of flower residues (rose stems) as chromium bio-adsorbent of the tanning effluent. In the first place, a physicochemical characterization of this bio-adsorbent was carried out, to then perform different studies of relevant parameters, such as biomass dose, pH, contact time. Based on this it was determined that the virgin bio-adsorbent does not have a high absorption efficiency, which is why it was chemically modified, with solutions of sulfuric acid, sodium hydroxide separately, obtaining a higher percentage of absorption with the modified bio-adsorbent with sulfuric acid. With this adsorbent in synthetic solutions of basic chromium sulfate are established, that the optimal conditions of the absorption process are: 30 grams, pH 6 and 20 hours. The study of the kinetics of bio-adsorption was carried out, reaching the equilibrium with the 69% removal, the kinetic model that best fits the experimental data is the Second Order Pseudo and as for the equilibrium study, it is represented by the Sips isotherm, the same that establishes a maximum capacity and absorption of 5.1 mg Cr / g bio-adsorbent. Finally, the bio-adsorbent was tested in a sample of the effluent of the Promepell tannery S.A. under the conditions indicated above, obtaining 57.01% removal.

Keywords: <BIOTECHNOLOGY>, <WASTEWATER TREATMENT>, <CHROME>, <FLORICOLS RESIDUES>, <ROSE STEM>, <BIO-ADSORBENT>, <ADSORPTION KINETICS>, <ADSORPTION ISOTHERMAS>, <TANNERY>.

INTRODUCCIÓN

Identificación del Problema

Las curtiembres en el Ecuador son industrias que descargan directamente sus efluentes sin ningún tratamiento previo a los cuerpos receptores, ocasionando efectos negativos en el ecosistema, como consecuencia del uso de productos químicos: sales de cromo, sulfuros, álcalis, tensoactivos, anilinas, ácidos, etc. empleados en cada de las etapas del proceso de producción.

Actualmente en la ciudad de Ambato, existen cerca de 60 curtiembres (Jordan, 2011, p. 20). Según un estudio de control de calidad ambiental y planificación urbana de la ciudad, indica que se descargan 1925 m³ de aguas residuales al día, por parte de estas industrias, afectando a la vida acuática por la disminución de oxígeno disuelto y acumulación de metales pesados.

El curtido pieles con sales de cromo representa el 80 % de la producción total de cueros a nivel mundial (Martínez & Romero, 2018, p. 118), siendo esta técnica la más utilizada por el sector curtidor debido a la calidad que presenta el producto terminado.

En esta etapa se aprovecha entre el 50 al 70% del químico utilizado como curtiente, del cual una cierta cantidad queda disuelto en el efluente, que luego será descargado. Estos efluentes pueden llegar a tener 7000 ppm de Cromo (Moral, 2014, p. 3), por lo que es conveniente contar con una tecnología eficiente y de bajo costo para disminuir la concentración de este metal en las descargas líquidas mediante la utilización de residuos agrícolas como alternativa a los métodos convencionales.

Justificación

La presencia de sales de cromo en los efluentes de descarga de la industria curtiembre presentan efectos negativos en los cuerpos de agua, debido que al entrar en contacto con la materia orgánica precipita depositándose en el fondo de los mismos y al no ser química, ni biológicamente degradables se acumulan en varias especies acuáticas.

En la actualidad existen diferentes métodos de tratamiento, que facilitan la remoción de metales pesados de las aguas residuales, sin embargo presentan varias desventajas debido al elevado costo por el consumo de energía y productos químicos. Por lo que se han desarrollado nuevas tecnologías amigables con el ambiente para ser frente a este problema.

La tecnología de bioadsorción que se utilizó en esta investigación se basa en las propiedades que poseen los tallos de rosa, para enlazar o captar los contaminantes por diferentes mecanismos, lo

que permite dar un valor agregado a los residuos agrícolas por su reutilización.

Mediante esta investigación se beneficiaría la industria de la curtiembre, debido a que esta tecnología reduce el nivel de cromo presente en sus descargas, así como a la industria florícola puesto que al utilizar sus residuos, se disminuirá los impactos generados por los mismos como la degradación de los suelos, emisiones de metano y dióxido de carbono provenientes de la quema, confinamiento y descomposición de estos.

Objetivos

Objetivo General

- Evaluar los residuos florícolas (tallos de rosa) como bioadsorbente de cromo presente en los efluentes de la industria de curtiembre.

Objetivos Específicos

- Caracterizar los residuos florícolas (tallos de rosa) para determinar los grupos funcionales que servirán de centros activos en el proceso de adsorción.
- Identificar las condiciones óptimas de pH, dosis de bioadsorbente y tiempo de contacto para lograr una máxima capacidad de adsorción en soluciones de cromo.
- Realizar los estudios cinéticos e isothermas de adsorción de cromo bajo las condiciones óptimas.
- Aplicar las condiciones óptimas desarrolladas en el laboratorio en una muestra del efluente de la etapa de curtido.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEORICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la Investigación

La bioadsorción surge de la búsqueda de nuevos tratamientos y tecnologías para la eliminación de metales tóxicos de las aguas residuales (Vera, et al., 2015, p. 43) ya que es una tecnología que permite no solo removerlos, si no también, darle un tratamiento a los residuos agrícolas que antes no tenían ninguna utilidad. Además los materiales biosorbentes son de bajo costo y fácil acceso debido a su existencia en grandes cantidades (Tejada, et al., 2015, p. 111).

Se han llevado a cabo varias investigaciones de bioadsorción con biomásas residuales de origen agroindustrial para el tratamiento de distintos metales entre los que podemos mencionar: cáscara de maní (Ricordel, et al., 2001, p. 489), madera de papaya (Basha, et al., 2009, p. 226), aserrín, bagazo de caña, cáscara de arroz, pajas de trigo (Osman, et al., 2010, p. 51) ,cáscara de tamarindo, cáscara de plátano, cáscara de limón, cáscara de naranja (Kelly, et al., 2012, p. 26), hoja de maíz (Babarinde, et al., 2006, p. 23), quitosano (Kousalya, et al., 2010, p. 308), entre otros.

Para el caso del cromo se han realizado varias investigaciones con diferentes tipos de residuos orgánicos entre las cuales se puede mencionar el uso de cáscara de plátano para la eliminación de cromo VI de efluentes industriales donde se encontró la máxima remoción de 131.56 mg.g⁻¹ (Memon, et al., 2009, p. 236).

Se estudió la capacidad de adsorción de Cr VI de soluciones acuosas usando tallos de maíz modificados químicamente con epíclorohidrina donde se mostró una adsorción máxima de Cr VI de 200.00 mg.g⁻¹ (Chen, et al., 2011, p. 909). Se investigó el uso de la espiga de arroz como bioadsorbente de Cr VI en soluciones acuosas donde la capacidad de sorción presentó un máximo de 3,15 mg.g⁻¹ (Gao, et al., 2008, p. 446).

Pérez et al. (2009, p. 199) estudiaron la capacidad de los residuos de naranja para remover Cr (III) de soluciones acuosas, los ensayos de equilibrio mostraron una capacidad máxima de adsorción que va desde 0,57 mmol.g⁻¹ hasta 1,44 mmol.g⁻¹, (Netzahuatl, et al., 2010, p. 1), evaluaron la capacidad de remoción de Cr (VI) y cromo total por la corteza de *Pyrus communis* y obtuvieron una capacidad máxima de remoción de cromo hexavalente de 101.09 mg.g⁻¹ y de cromo total 72.13 mg.g⁻¹.

Higuera et al. (2009, p. 59) mediante su estudio mostraron que la hoja de café variedad castillo puede ser aplicada para la descontaminación de efluentes ricos en cromo con una eficiencia del 82%. Andrago, (2011, p. 38) obtuvo una capacidad máxima de adsorción de 1250 mg g⁻¹ de cromo utilizando residuos de césped como bioadsorbente.

Se han realizado diversos estudios para evaluar la eficiencia de algunos bioadsorbentes en efluentes de curtiembre. Lagos (2016, p. 55) uso la borra de café como bioadsorbente para tratar los efluentes provenientes de una curtiembre donde obtuvieron una máxima capacidad de adsorción, de Cromo igual a 9,19 mg.g⁻¹.

Duarte et al. (2009, p. 290) emplearon quitosano como bioadsorbente para remover cromo de las aguas residuales de curtiembres, logrando una remoción de 52 mg.g⁻¹ de Cr III. Así mismo Cobos et al. (2005, p. 115) consiguieron una remoción del 80% de Cr III utilizando el alga *Sargassum sp*, en el laboratorio y al aplicar una muestra real de agua de curtiembre obtuvieron una adsorción de 50.68% de Cr III.

1.2. Cromo

El cromo es un elemento químico de transición localizado en el grupo VI-B de la Tabla Periódica. Este metal es resistente e inoxidable de amplia distribución en la naturaleza pudiendo encontrar exclusivamente en forma de compuestos como la cromita y piritita crómica. Ocupa el cuarto lugar entre los 29 elementos biológicamente más importantes de la corteza terrestre. A demás el cromo podemos encontrar en varios estados de oxidación, siendo los más comunes, el cromo (III) y el cromo (VI) (Téllez , et al., 2004, p. 50).

1.2.1. Cromo en el ambiente

En el ambiente las formas más comunes en las que podemos encontrar al cromo son como Cr trivalente Cr (III) y como Cr hexavalente Cr (VI), las cuales poseen propiedades químicas distintas. El Cr (VI), considerado la forma más tóxica del cromo, se encuentra usualmente asociado al oxígeno en forma de cromatos (CrO₄)²⁻ y dicromatos (CrO₇)²⁻, que debido a su gran solubilidad son altamente móviles en el suelo y en ambientes acuáticos (Gutiérrez, et al., 2010, p. 48).

El Cr (III) se encuentra en forma de óxidos, hidróxidos o sulfatos poco solubles, por lo cual es menos móvil, y existe unido a materia orgánica en el suelo y en ambientes acuáticos. El Cr (VI) es un fuerte agente oxidante y en presencia de materia orgánica es reducido a Cr (III); esta transformación es más rápida en ambientes ácidos (Gutiérrez, et al., 2010, p. 48).

Sin embargo, niveles elevados de Cr (VI) pueden sobrepasar la capacidad reductora del ambiente y puede así persistir como un contaminante. Actualmente se ha establecido que diversos compuestos de cromo, en forma de óxidos, cromatos y dicromatos, son contaminantes ambientales presentes en agua, suelos, debido a que dicho metal es ampliamente utilizado en distintas actividades manufactureras, tales como cromado electrolítico, fabricación de explosivos, curtido de pieles, aleación de metales, fabricación de colorantes y pigmentos, etc. (Gutiérrez, et al., 2010, p. 49).

1.2.2. Contaminación por Cromo

Las principales fuentes de contaminación por cromo son aquellas relacionadas con la industria por los beneficios que brinda en la elaboración de múltiples productos como cromados, curtientes de pieles, pinturas, pigmentos, conservantes textiles, etc (Benitez, 2011, p. 27).

El aire, el agua y el suelo se contaminan con cromo (III y VI) a partir de las diferentes actividades antropogénicas. En el aire está en forma de material particulado pudiendo incrementar su concentración como resultado de la quema de carbón y petróleo, la producción de acero, soldadura de acero inoxidable, manufactura de productos químicos y uso de productos que contienen cromo. Y en el agua se encuentra disuelto puesto que es utilizado como materia prima para la fabricación de varios productos. El suelo también puede contaminarse, debido a la lixiviación generada por la acumulación de residuos de la industria y cenizas de carbón procedentes de las termoeléctricas (Molina, et al., 2010, p. 82).

En los ecosistemas acuáticos, el Cr VI se encuentra principalmente en forma soluble debido a su movilidad, que puede ser lo suficientemente estable como para ser transportado por el agua. Sin embargo, éste finalmente se convierte en Cr III por la presencia de un agente reductor tales como ácido sulfhídrico, el sulfuro de hierro, el amonio en condiciones anaeróbicas y pudiendo ser acelerada en presencia de materia orgánica. Consiguiendo que en su forma trivalente no migre de manera significativa sino que se precipita rápidamente, y se adsorbe en partículas y sedimentos del fondo produciendo acumulación a lo largo de la cadena trófica en algunas especies acuáticas (Molina, et al., 2010, p. 82).

En los suelos, el Cr III es relativamente inmóvil debido a su alta capacidad de adsorción, pero el Cr VI es muy inestable. Los principales factores del suelo que controlan la solubilidad y potencial disponibilidad de este metales son pH, potencial redox, textura, contenido y tipo de arcilla, materia orgánica, óxidos de Fe, Mn y Al. (Chavez, 2010, p. 46).

1.3. La Industria Curtiembre

Una curtiembre o tenería es el lugar donde se procesan pieles (principalmente de ganado vacuno) a través de diferentes etapas tales como: ribera, piquelado, curtido y acabado para convertir las pieles en cuero comercial, que posteriormente será utilizado para la fabricación de calzado, tapicería, vestimenta y marroquinería (Zurita, 2016, p. 27).

En términos resumidos, en una curtiembre se procede a extraer el pelo de la piel, luego de ser limpiadas de sus restos de grasa y carnaza para posterior a ello ser sometidas al contacto con diferentes tipos de productos químicos en fulones para estabilizaran las fibras de colágeno y obtener un cuero estable, flexible y durable (Zurita, 2016, p. 27).

En el Ecuador anualmente se faenan cerca de 920 mil reses, en los diferentes camales a nivel nacional. Teniendo como resultado de esta operación un subproducto de la res como es su piel, la cual es precisamente aprovechada por el sector curtidor al ser su principal materia prima (Zurita, 2016, p. 27).

1.4. Etapas del proceso de curtido

1.4.1. Salado

El sistema más difundido para proteger la estructura de las pieles, en esta etapa, por eficacia y economía, es el salado. Que consiste esencialmente en deshidratar la piel puesto que está formada por un 60-65 % de agua, medio en el cual la reproducción de las bacterias se facilita (Jordan, 2011, p. 8).

1.4.2. Remojo

En esta etapa las pieles conservadas con sal se tratan con agua y productos químicos para hidratarlas y eliminar la sal para que adquieran flexibilidad. Durante estos lavados además de la sal se arrastran otras impurezas propias de la piel (pelos, sangre, tierra, excrementos, etc.) (Jordan, 2011, p. 8).

1.4.3. Pelambre

Luego de la operación de remojo, las pieles hidratadas y limpias, pasan a la etapa de pelambrado, donde se elimina el pelo y se aflojan las fibras de colágeno mediante el uso de cal y el sulfuro de sodio (Jordan, 2011, p. 9).

1.4.4. Descarnado

Es una operación mecánica mediante cuchillas que permite eliminar de la piel, la grasa natural del animal y el tejido subcutáneo (restos de músculos y nervios) (Jordan, 2011, p. 9).

1.4.5. Dividido

Una vez descarnadas las pieles, se dividen en dos partes una llamada flor y la otra llamada descarne (cerraje), esto se hace gracias a una cuchilla sin fin que atraviesa de manera transversal el espesor de las pieles (Jordan, 2011, p. 9).

1.4.6. Desencalado

Esta etapa se ocupa de eliminar la cal, los productos alcalinos del interior y el deshinchamiento de la piel, usando sales ácidas (bisulfito de sodio) o sales amoniacaes (sulfato de amonio) (Jordan, 2011, p. 9).

1.4.7. Rendido o purga

Es una operación mediante el cual a través de enzimas, se promueve el aflojamiento de las fibras de colágeno y se produce una limpieza de la piel (Jordan, 2011, p. 10).

1.4.8. Piquelado

Es una etapa en la que se prepara la piel con ácidos (sulfúrico, fórmico) que bajan el pH para garantizar la penetración del producto curtiente debido a que en las etapas anteriores se utilizaron álcalis que harían precipitar el curtiente (Jordan, 2011, p. 10).

1.4.9. Curtición

En esta etapa se da la transformación de piel en cuero comercial. Debido a la estabilización del colágeno de la piel mediante la utilización de agentes curtientes minerales o vegetales, siendo las sales de cromo las más empleadas (Jordan, 2011, p. 10).

1.4.9.1. Curtido mineral:

En las curtiembres es el más utilizado puesto que permite obtener cueros finos, muy flexibles y suaves. Siendo el principal el principal producto el sulfato básico de cromo III (Jordan, 2011, p. 10).

1.4.9.2 Curtido al vegetal:

Es un procedimiento tradicional en que se utilizan taninos vegetales de quebracho, mimosa, que para transformar la piel en suelas para calzado (Jordan, 2011, p. 11)

1.4.10 Escurrido

En esta operación se reduce la humedad del cuero (“wet blue”), a través una máquina de escurrir que posee fieltros especiales (Jordan, 2011, p. 12).

1.4.11 Rebajado

Una vez que transformo la piel en cuero comercial en la etapa de curtido, los mismos se someten a la operación mecánica de rebajado. Que es la encargada regular el calibre final del cuero “wet blue” al ser pasados a través de una máquina provista de cuchillas (Jordan, 2011, p. 12).

1.4.12 Neutralización

En esta etapa son eliminados los ácidos y las sales de cromo que no se encuentran fijados en la piel, y descartar el riesgo de hidrólisis lenta de la proteína de la piel, debido a que se perdería su resistencia (Jordan, 2011, p. 13).

1.4.13 Recurtición

Consiste en el tratamiento del cuero curtido con uno o más productos químicos para mejorar las características del cuero, como su resistencia, suavidad y tintura (Jordan, 2011, p. 13).

1.4.14 Tintura

El teñido comprende un conjunto de operaciones con el objetivo de conferirle a la piel curtida coloraciones determinadas, mediante el uso de diferentes colorantes orgánicos (Jordan, 2011, p. 14).

1.4.15 Engrase

El engrase es la última etapa del proceso en medio acuoso, donde se encarga de devolver al cuero su flexibilidad y suavidad, evitando que se seque y quede duro (Jordan, 2011, p. 14).

1.4.16 Escurrido

Es la operación mecánica que, a partir de una prensa de fieltros y presión, retira la humedad del cuero (Jordan, 2011, p. 16).

1.4.17 Secado

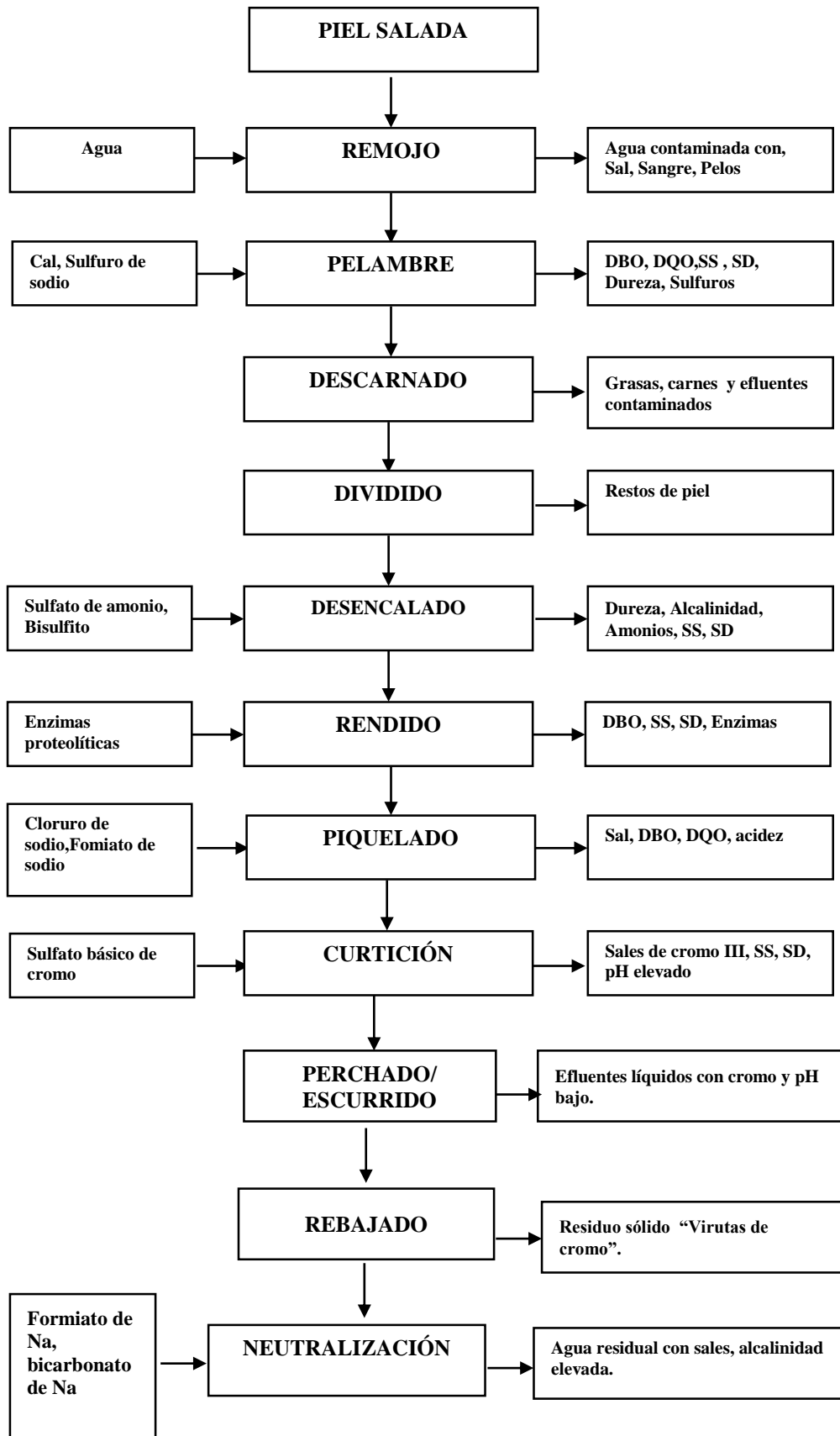
Esta es otra operación mecánica encargada de reducir el porcentaje de humedad del cuero mediante el uso de una máquina de vacío la cual se mantiene en condiciones de temperatura y humedad relativa específica (Jordan, 2011, p. 16).

1.4.18 Lijado

No todos los cueros son lijados sino solamente aquellos requieran reparaciones para aumentar o recuperar su calidad por medio de la eliminación de defectos (Jordan, 2011, p. 17).

1.4.19 Cuero terminado

Producto final obtenido de las anteriores operaciones que le otorgan al cuero mayor brillo, color, resistencia a la luz, mejorando la calidad del mismo, mediante la incorporación de ciertos aditivos como pigmentos, acrílicos, cera, penetrante y otros. (Jordan, 2011, p. 17)



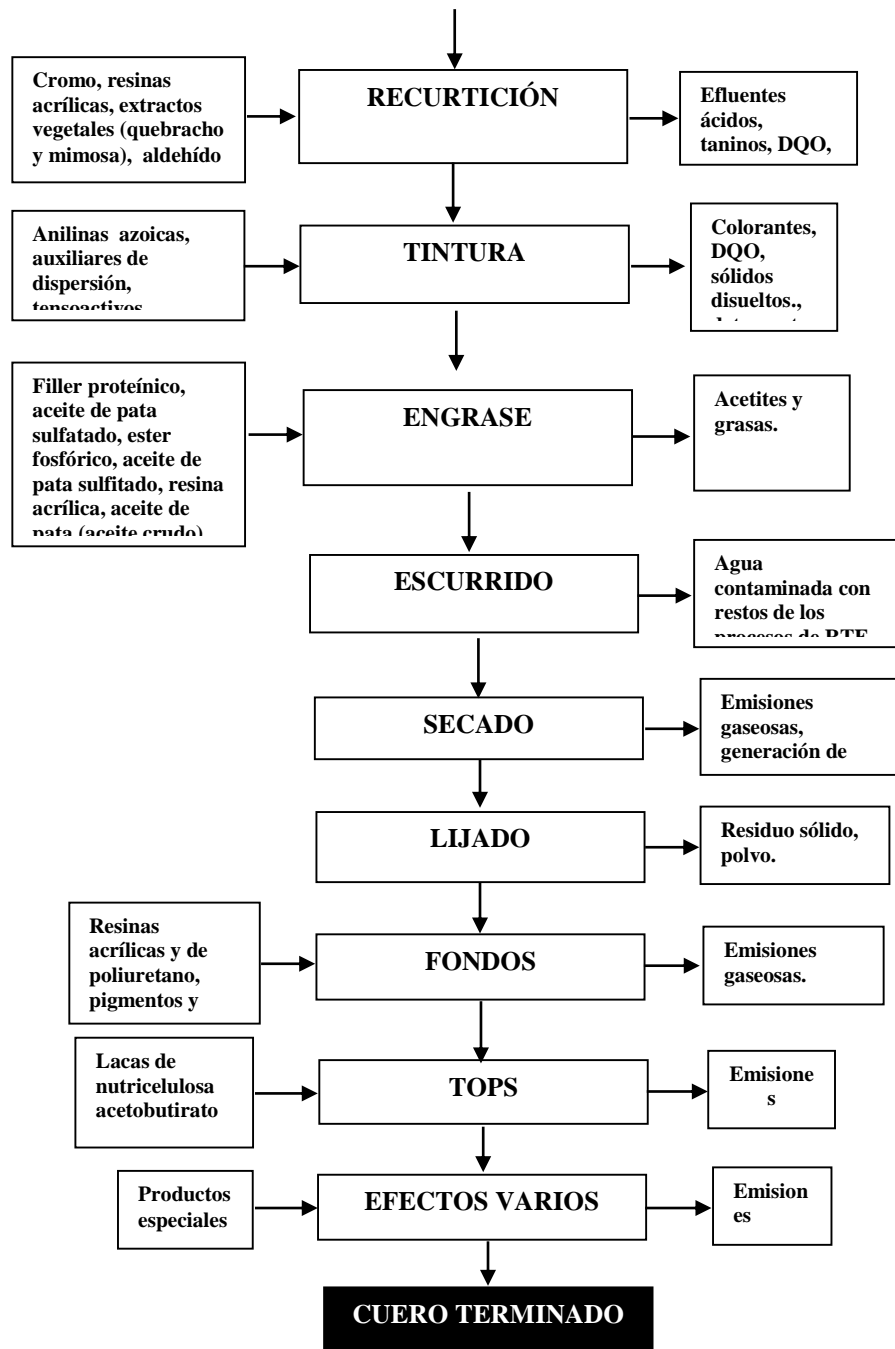


Figura 1-2: Etapas del proceso de curtido.

Fuente: Jordán. 2011

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018.

1.5 La contaminación de las curtiembres

El procesamiento cotidiano que realizan estas industrias para transformar la piel del animal en cuero comercial, genera gran cantidad de aguas de curtido y restos de pieles de animales. Las aguas residuales de las curtiembres, contienen aproximadamente del 30-35% de la sales de cromo que no se fijaron por completo en las pieles, durante el proceso de curtición, representando un

peligro potencial de intoxicación para la vida acuática (Mayta & Mayta, 2017, p. 331).

La materia orgánica que se descarga, consume el oxígeno disuelto del cuerpo de agua receptor alterando las funciones naturales de los ríos y provocando la muerte de organismos acuáticos. Los residuos sólidos que se generan en esta industria (pelos, virutas, envases), no pueden ser aprovechados por ningún método, como consecuencia del uso intensivo de químicos. (Chavez, 2010, p. 45).

1.6 Técnicas de tratamiento para remoción de metales pesados en aguas residuales

1.6.1. Filtración por membrana

Es una tecnología que aporta altas eficiencias, requiere poco espacio, no es selectiva, su procediendo operacional es sencillo y produce una gran cantidad de lodos que contienen metales. Es un proceso empleado en la potabilización del agua y en el tratamiento de aguas residuales industriales (Caviedes, et al., 2015, p. 75).

1.6.2. Electrodiálisis

Es un procedimiento mediante el cual se pueden extraer los iones disueltos en agua, haciéndola pasar por una serie de membranas ion-selectivas, con ayuda de energía eléctrica (Caviedes, et al., 2015, p. 75).

1.6.3 Osmosis Inversa

Es una operación de equilibrio en el que las moléculas de un solvente pueden una membrana semipermeable para su separación por difusión controlada. Este proceso es especialmente atractivo por la elevada selectividad que presentan las membranas (Caviedes, et al., 2015, p. 75).

1.6.4. Nanofiltración

Es una técnica de tratamiento de agua, relacionado con la presión durante el cual ocurre una separación basada en el tamaño molecular por parte de una membrana (Caviedes, et al., 2015, p. 76).

1.6.5. Ultrafiltración

La ultrafiltración es un proceso de separación físico, pues el tamaño del poro de la membrana determinara hasta qué punto son eliminados los sólidos del agua la cual puede utilizar presiones de hasta 145 psi (10 bares) (Caviedes , et al., 2015, p. 77).

1.6.6 Intercambio Iónico

Es un proceso rápido a través del cual los iones impuros presentes en el agua son reemplazados por iones de carga similar al atravesar una resina de intercambio de iones químicamente estable. Por ejemplo los cationes de sodio Na^+ son intercambiados por calcio Ca^{2+} (Caviedes , et al., 2015, p. 78).

1.6.7. Precipitación química

Es una de las técnicas más utilizadas por el sector industrial, para reducir la concentración de metales tóxicos de sus efluentes de descarga, puesto que es relativamente sencilla de operar, económica y selectiva, pero tiene un alto costo en su mantenimiento debido a la alta generación de lodos (Caviedes , et al., 2015, p. 78).

1.7. Adsorción

El fenómeno de la adsorción es el proceso por el cual los átomos o moléculas que se encuentran en una determinada fase se extraen y se concentra en la superficie de otra, creando una lámina molecular o atómica. En este proceso están implicados el adsorbente que conforma la parte sólida donde se concentra la sustancia y el adsorbato que sería el componente que se adsorbe (Muñiz, 2016, p. 27).

Recientemente, la adsorción se ha convertido en uno de las técnicas alternativas de tratamiento para las aguas residuales cargadas con metales pesados, debido a la amplia variedad en remoción de estos (Caviedes , et al., 2015, p. 82).

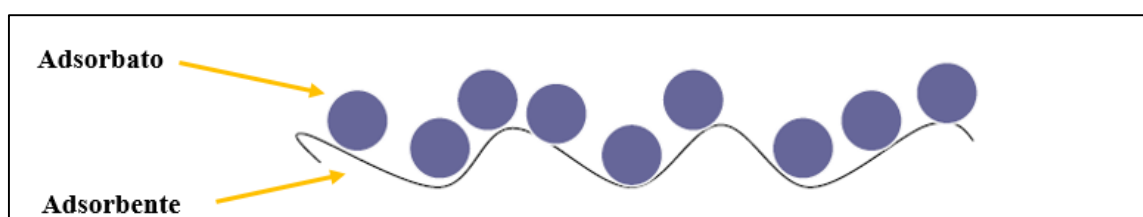


Figura 2-1: Adsorción.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018.

1.8 Tipos de Adsorción

Existen dos tipos de adsorción, dependiendo de las fuerzas de atracción que se presente entre los componentes de la fase líquida y la superficie del sólido.

1.8.1 Adsorción Física

A este tipo de adsorción se la conoce como fisiosorción, donde intervienen las fuerzas de Van der Waals, las cuales originan enlaces débiles, que une al adsorbente con el adsorbato. La adsorción da en cualquier punto del adsorbente (Paredes, 2011, p. 11).

1.8.2 Adsorción Química

La adsorción química también llamada quimiosorción se da debido a enlaces fuertes de corto alcance, que une el adsorbente con el adsorbato, es un proceso más lento que la adsorción física, comúnmente irreversible y se da en sitios específicos del adsorbente (Paredes, 2011, p. 12).

1.9 Bioadsorción:

La bioadsorción es un proceso basado en la propiedad de cierto tipo de biomásas, para enlazar o captar metales gracias a mecanismos fisicoquímicos como la adsorción y el intercambio iónico (Pinzon & Vera, 2008, p. 96).

Esta tecnología poco convencional, permite la remoción de metales pesados de aguas residuales industriales mediante la utilización de materiales biológicos tales como: algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas, productos agrícolas, ya sea en su forma natural o luego de alguna modificación química. Estos materiales son de bajo o nulo costo y se encuentran en gran cantidad en la naturaleza (Tejada, et al., 2014, p. 112).

1.10 Bioadsorbentes

Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico, que presentan en su superficie estructural grupos químicos activos que tienen la capacidad de unirse a diferentes iones metálicos.

Entre los grupos funcionales presentes, se pueden mencionar los grupos amino, carboxilo, hidroxilo, fosfato. (Tejada, et al., 2014, p. 88).

1.11 Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se alcanza cuando el número de moléculas o iones del adsorbato en solución es igual al número de moléculas o iones del adsorbato que se encuentran en la superficie del adsorbente. (Kayser, 2015, p. 13).

La capacidad de adsorción es la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen (Kayser, 2015, p. 13).

$$q = \frac{(C_i - C_f) \left(\frac{mg}{l}\right)}{X(g)} V(l)$$

Dónde:

q: cantidad de metal adsorbida (mg/g)

V: volumen de la solución en litros

C_i: concentración inicial del metal en solución

C_f: concentración residual (equilibrio) del metal en la solución.

X: cantidad de adsorbente en la solución.

1.12 Parámetros que afectan la bioadsorción

1.12.1 Influencia del pH en la adsorción

El pH es un parámetro que se encarga de controlar los procesos de adsorción de metales en distintos adsorbentes, puesto que los iones hidrogeno afectan la carga de la superficie de ionización y especiación de los diferentes contaminantes. La adsorción de aniones se favorecida en rangos de pH entre 1,5-4,0, mientras que la adsorción de los cationes prefiere valores de pH superiores a 4.5 (Tejada, et al., 2014, p. 113).

1.12.2 Tiempo de equilibrio en la adsorción

El tiempo es otro factor que guarda relación con la adsorción de metales pesados, puesto que la retención de un metal aumenta de manera lineal con la concentración en el equilibrio, pero alcanza un tiempo a partir del cual ya no se produce la adsorción, debido a la saturación del metal en los sitios activos de la superficie del bioadsorbente (Garces & Coavas, 2012, p. 30).

1.12. 3 Efecto de la dosis de adsorbente en la adsorción

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar la biosorción del metal, puesto que se muestra una disminución progresiva de la capacidad de adsorción, al reducir la cantidad de adsorbente, pero al aumentar la cantidad de material adicionado a la solución también aumenta la adsorción llegando al equilibrio entre la cantidad de adsorbente y la concentración del metal (Garces & Coavas, 2012, p. 30).

1.13 Modelos cinéticos de adsorción

1.13.1 Modelo de Pseudo Primer Orden

Se basa en la suposición de que a cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como se indica en la siguiente ecuación (Tejada, et al., 2012, p. 14).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3030} t$$

Dónde:

q_e : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente, (mg.g-1).

q_t : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente al tiempo t, (mg.g-1).

k_1 : Constante de velocidad de pseudo primer orden, (min-1).

1.13.2 Modelo de Pseudo Segundo Orden

En 1999 Ho y McKay desarrollaron este modelo. El cual supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. Fue desarrollado para procesos de adsorción química entre el adsorbato y adsorbente, y está basado en la capacidad de sorción del sólido (Tejada, et al., 2012, p. 14), se expresa como:

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

Donde:

q_e =Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente (mg.g-1).

qt = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente al tiempo t , (mg.g-1).

k_2 = Constante de velocidad de pseudo segundo orden, (g.mg-1.min-1).

1.14 Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción describe la relación que existe entre la cantidad de soluto adsorbida en la superficie de un adsorbente (q_e) con la concentración del adsorbato en equilibrio (C_e), a temperatura constante (Garcia, 2014, p. 18).

1.15 Tipos de isotermas

Giles en 1960 clasifica a las isotermas de adsorción en cuatro clases de acuerdo con la forma de la pendiente y la curva (Mestanza, 2012, p. 20).

1.15.1 Isotermas tipo “S”:

Son aquellas en las que se produce una adsorción cooperativa. Es decir la capacidad de adsorción aumenta conforme se va incrementando la concentración del adsorbato en solución, hasta llegar a un punto donde se produce una saturación de los centros de adsorción. (Mestanza, 2012, p. 20). La curvatura inicial de la isoterma indica que la adsorción esta facilitada a elevadas concentraciones de soluto (Guzman, 2007, p. 26).

1.15.2 Isotermas tipo “L” (Langmuir):

Se caracterizan porque al aumentar la concentración de adsorbato en el equilibrio, disminuye el número de centros activos, hasta llegar a una meseta (es decir que la función tome un valor constante), lo que indica que el adsorbente ya no tiene la capacidad de retener más adsorbato (Mestanza, 2012, p. 20).

1.15.3 Isotermas tipo “H” (High affinity):

Este tipo de isotermas se da debido a la amplia afinidad entre el adsorbente y el adsorbato, es decir que aunque el soluto este en concentraciones bajas, se adsorba de manera significativa (Mestanza, 2012, p. 20).

1.15.4 Isotermas tipo "C" (Constant):

Se caracterizan por presentar una reacion lineal entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la disolución de equilibrio (Guzman, 2007, p. 27).

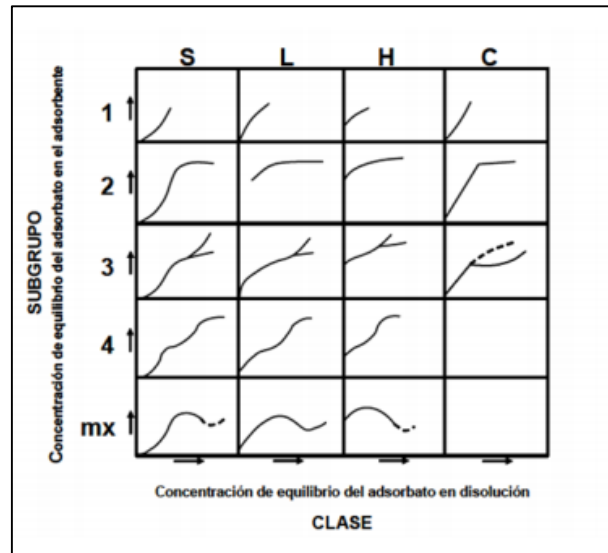


Figura 3-1: Clasificación de Giles de las isotermas de adsorción en disolución.

Fuente: Rodríguez & García, 2012.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018.

1.16. Modelos de isotermas

Las isotermas de adsorción indican la distribución de las moléculas adsorbidas entre la fase líquida y sólida, una vez que el proceso de adsorción alcanza el estado de equilibrio a temperatura constante (Rivas, et al., 2014, p. 44).

1.16.1 Isoterma de Langmuir

Está basado en una adsorción en monocapa, la misma que se forma por la unión de las moléculas del adsorbato sobre una superficie homogénea, que contiene un número determinado de centros activos con afinidades específicas, distribuidos uniformemente para la adsorción. Una vez que todos los sitios se saturan no es posible que continúe la adsorción (Ortega & Nuñez, 2012, p. 84).

Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{K_L C}{1 + K_L C}$$

Donde:

K_L = Constante de Langmuir ($l \cdot mg^{-1}$)

C = Concentración en el Equilibrio de Adsorción ($mg \cdot l^{-1}$).

El valor R_L indica la naturaleza de adsorción:

Desfavorable: $R_L > 1$,

Lineal: $R_L = 1$

Favorable: $0 < R_L < 1$

Irreversible: $R_L = 0$

1.16.2 Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich indica que la superficie de material adsorbente es heterogénea, la cual presenta centros de unión con distintas propiedades capaces de formar enlaces. Primero el adsorbato se une a los centros activos de mayor afinidad y finalmente se va uniendo al resto. Se expresa mediante la siguiente ecuación (Hameed, 2010, p. 4).

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

Donde:

q_e = Sustancia adsorbida por gramo de suelo.

C_e = Concentración de soluto en la solución en el equilibrio (mg/L)

K_f, n = Constantes específicas

1.16.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich o Sips

La isoterma de Langmuir - Freundlich fue desarrollado por Sips, donde al aumentar la concentración del adsorbato, la cantidad adsorbida en el equilibrio tiene un límite finito, variando con el grado de heterogeneidad de la superficie del adsorbente (Villarasa, 2014, pp. 68,69) .

Se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max}(K_s C_e)^{1/ns}}{1 + (K_s C_e)^{1/ns}}$$

Donde:

q_e = es la capacidad de adsorción del sólido en el equilibrio (mg g⁻¹)

q_{max} = es la máxima capacidad de adsorción (mg g⁻¹)

K_s = es la constante de equilibrio de Sips o constante de afinidad,

C_e = es la concentración en equilibrio del metal en solución (mg L⁻¹)

$1/ns$ = es el factor de heterogeneidad del sistema.

1.17 Residuos Agrícolas

Son aquellos materiales sólidos resultantes de la actividad agrícola, constituidos principalmente por un grupo heterogéneo de plantas, raíces, tallos, frutos, o parte de estos, que quedan en el campo después de las cosechas. Así como productos de las cosechas que no cumplen con los requisitos de calidad mínima para ser comercializados (Cordero, 2010, p. 7).

1.18 Residuos florícolas

Los residuos sólidos generados de la actividad florícola pueden clasificarse en: Restos vegetales de cultivo derivados de su cadena productiva. Los envases y empaquetaduras de productos químicos que se utilizan y aplican para el desarrollo del cultivo, fertilizantes, plaguicidas, entre otros. Así como los originados en las etapas de clasificación, selección y empaque de la flor, los mismos que están constituidos principalmente por materia orgánica y en una menor cantidad plásticos y cartón (Cordero, 2010, p. 7).

Una hacienda florícola genera alrededor de 300 toneladas de residuos vegetales al año que representa el 90 % del total de sus desechos (Cordero, 2010, p. 49), los cuales en su mayoría corresponden a tallos de flores.

CAPÍTULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Tipo de Investigación

La presente investigación es de tipo Correlacional, Descriptiva.

Correlacional: Puesto que se relacionó la capacidad de los residuos florícolas (TR) como bioadsorbente con respecto a la adsorción de cromo en los efluentes de la industria curtiembre.

Descriptiva: Debido a que se caracterizaron los TR como bioadsorbente, se determinó la influencia que tienen las variables pH, dosis de adsorbente, tiempo de contacto en la adsorción del cromo, se encontró la capacidad máxima de adsorción de cromo y se realizó el estudio de la cinética e isothermas de adsorción.

2.2. Diseño de Investigación

El diseño de la investigación es de tipo experimental puesto que se controlaron las variables ya mencionadas: pH, dosis de adsorbente y tiempo de contacto para determinar el efecto que tienen sobre la adsorción, específicamente sobre la cantidad adsorbida del cromo.

2.3 Unidad de Análisis

Efluente de la etapa de curtido de la Empresa Promepell S.A

2.4 Población de Estudio

Residuos florícolas (TR) de la empresa floricultora Diamond Roses ubicada en la Provincia de Cotopaxi, Cantón Latacunga de los cuales el 77% corresponden a tallos de rosa y el 23 % a ramas y hojas y el efluente procedente de la etapa de curtido de pieles de la empresa PROMEPELL S.A. ubicada en el Parque industrial Ambato.

2.5 Tamaño de la Muestra

Se obtuvieron 30 kilogramos pertenecientes a TR, consiguiendo un valor de 3,0 kg de material adsorbente el mismo que se utilizó para la realización del proceso de adsorción de cromo.

Se utilizó 10 litros del efluente procedentes de la etapa de curtido de pieles.

2.6 Selección de la muestra

Para la obtención de TR se realizó un muestreo aleatorio simple en el lugar de disposición final de los residuos, los mismos que sirvieron como materia prima para el desarrollo experimental.

Para la recolección de las muestras del efluente procedente de la etapa de curtido de pieles, se realizó un muestreo sistemático periódico una vez por semana durante un mes. Las cuales se tomaron en botellas color ámbar previamente lavadas con agua destilada y después se almacenaron a 4 °C hasta su uso en el laboratorio para realizar los análisis y de esta manera utilizar como referencia el valor obtenido para iniciar el desarrollo experimental.

2.7 Técnicas de Recolección de Datos

2.7.1 Obtención de la biomasa

Se procedió a cortar los tallos de rosa a un tamaño no mayor de 2 cm, se secaron al aire libre durante 5 días, a continuación los mismos fueron llevados a una estufa a 105 °C durante 5 horas. Una vez secos los tallos, se procedió a realizar la molienda de los mismos en un molino eléctrico posterior a ello se realizó la operación de tamizado para obtener la granulometría deseada del material adsorbente que en este caso fue 212 μm , los mismos que se utilizaron en todo el desarrollo experimental de esta investigación (Ver anexo D).

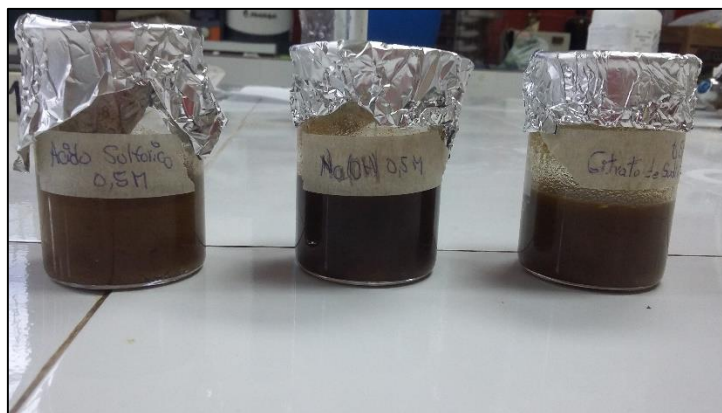


Fotografía 1- 2: Sitio de disposición final de los residuos de post-cosecha de la Florícola Diamond Roses.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

2.7.2 Pre tratamiento del bioadsorbente

Con el objetivo de aumentar la capacidad de adsorción (Tejada, et al., 2014, p. 117) se decidió modificar químicamente al bioadsorbente. Se colocaron en 3 diferentes vasos de precipitación cuatro gramos del material adsorbente a cada uno de ellos se agregó 20 ml de distintas soluciones: ácido sulfúrico 0,5 M, hidróxido de sodio 0,5 M y citrato de sodio 0,5M respectivamente, se dejó reposar por 24 horas, posterior a este tratamiento se procedió a filtrar al vacío y se dejó secar los materiales adsorbentes por un lapso de 24 horas. Cumplido este tiempo los materiales adsorbentes están modificados químicamente, los mismos que se emplearon para el proceso de adsorción en soluciones patrón de 248,5 ppm de Cromo preparadas a partir del producto curtiente Sulfato básico de cromo (VISHNU-CHROME), las mismas que se mantuvieron en agitación por 24 horas. Se filtraron y se midió la concentración de cromo total de estas muestras.



Fotografía 2-2: Bioadsorbente en contacto con diferentes soluciones para su modificación química.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

2.7.3 Obtención de las muestras del efluente de curtido

Las muestras del efluente se obtuvieron al realizar un muestreo efectuado durante un mes, una vez por semana, para determinar la concentración de cromo total presente en la descarga.



Fotografía 3-2: Toma de muestras de la etapa de curtido.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Tabla 1-2: Resultados de los análisis del efluente de descarga de la etapa de curtido de Promepell S.A presente en su estudio ambiental.

DETERMINACIONES	UNIDADES	RESULTADOS	LÍMITE PERMITIDO
pH		2.42	5– 9
T	°C	20.7	< 40°C
Demanda química de oxígeno	mg/l	22.238	500
Demanda bioquímica de oxígeno	mg/l	7.770	250
Sólidos Sedimentables	mg/l	164	20
Sólidos suspendidos	mg/l	80	220
Cromo VI	mg/l	<0.05	0.5
Cromo total	mg/l	3.360	-----

Fuente: Estudio Ambiental Expost Promepell S.A

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

2.7.4 Caracterización del efluente

2.7.4.1 Determinación de la Temperatura

Para la medición de la temperatura se introdujo el bulbo del termómetro traceable EI17, en la muestras in situ del efluente de descarga, esperamos unos segundos a que se estabilice, y se anotó el valor de la lectura.

2.7.4.2 Determinación del pH

Las mediciones de pH se realizaron por intermedio del medidor portátil de pH, conductividad y oxígeno disuelto EI01, introduciendo el electrodo de gel oakton EI01-01 en cada una de las muestras, se tomó las lecturas una vez que se estabiliza el valor del pH en la pantalla del equipo.

2.7.4.3 Determinación de la Conductividad eléctrica

Para la determinación de la conductividad, las muestras homogenizadas se colocaron en vasos de precipitación, aproximadamente un volumen que cubra hasta la mitad del Electrodo EI01-03. Las lecturas fueron tomadas cuando en la pantalla se estabilizo la unidad de medida (uS/cm) en función de la concentración de los iones.

2.7.4.4 Determinación de solidos suspendidos totales (SST)

Para realizar esta determinación se anotó el peso inicial del filtro de fibra de vidrio: Whatman 934 AH, siendo el peso P_1 . Una vez que se registró este valor, se colocó el filtro en el equipo de filtración al vacío y se enjuago con agua destilada, para posterior a ello continuar la succión de un volumen V de la muestra homogenizada a ser analizada, hasta eliminar totalmente el agua. Se retiró el papel filtro del equipo y se procedió a secar en la estufa a 103-105°C por 1 hora. Al pasar este tiempo se enfría la muestra en el desecador y se procedió a pesar hasta peso constante P_2 . Los SST de las muestras de adsorbente se la determinaron a partir de la siguiente ecuación.

$$\frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V} = SST$$

2.7.4.5 Determinación de sólidos disueltos totales SDT

Para llevar a efecto la determinación de los SDT, se procedió a someter las cápsulas de porcelana limpias a la estufa a 105°C, hasta tener un peso constante de la misma P_1 . A continuación se toma un volumen V de muestra filtrada en la determinación de Sólidos Suspendedos Totales, se coloca en la capsula preparada y se evapora en baño maría hasta sequedad, para tener un peso constante P_2 . Los SDT de las muestras se determinaron a partir de la siguiente ecuación.

$$\frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V} = SDT$$

2.7.4.6 Determinación de sólidos totales

Para llevar a cabo esta determinación, las capsula de porcelana limpias se introducen en la estufa a 105°C, hasta tener un peso constante de la misma P_1 , se toma un volumen V de muestra homogeneizada a ser analizada y se evapora a baño maría, para posterior a esta operación ser colocadas en la estufa 105°C hasta tener un peso constante P_2 . Los ST de las muestras de adsorbente se la determinan a partir de la siguiente ecuación.

$$\frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V} = ST$$

2.7.4.7 Determinación de Cromo Total

La determinación del contenido en cromo total de las muestras se realizó mediante espectrofotometría de absorción atómica, usando un espectrofotómetro Absorción Atómica modelo EI05, dotado de una lámpara de cátodo hueco monocátodo EI05-02 con una llama aire-acetileno EI05-01, que es la recomendada para este catión. Se ha utilizado el método lineal midiendo la absorbancia a 357,9 nm. A partir de las muestras obtenidas en cada experimento, se han preparado las disoluciones adecuadas para que la concentración quede dentro del rango de trabajo del espectrofotómetro. El equipo posee un ordenador integrado que determina la concentración de la muestra analizada, previa introducción de los patrones correspondientes para la obtención de la curva de calibración. En este caso, se ha preparado una curva de calibración utilizando seis patrones con concentraciones de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 y 5,0 ppm.



Fotografía 4-2: Determinación de cromo total por espectroscopia de absorción atómica

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

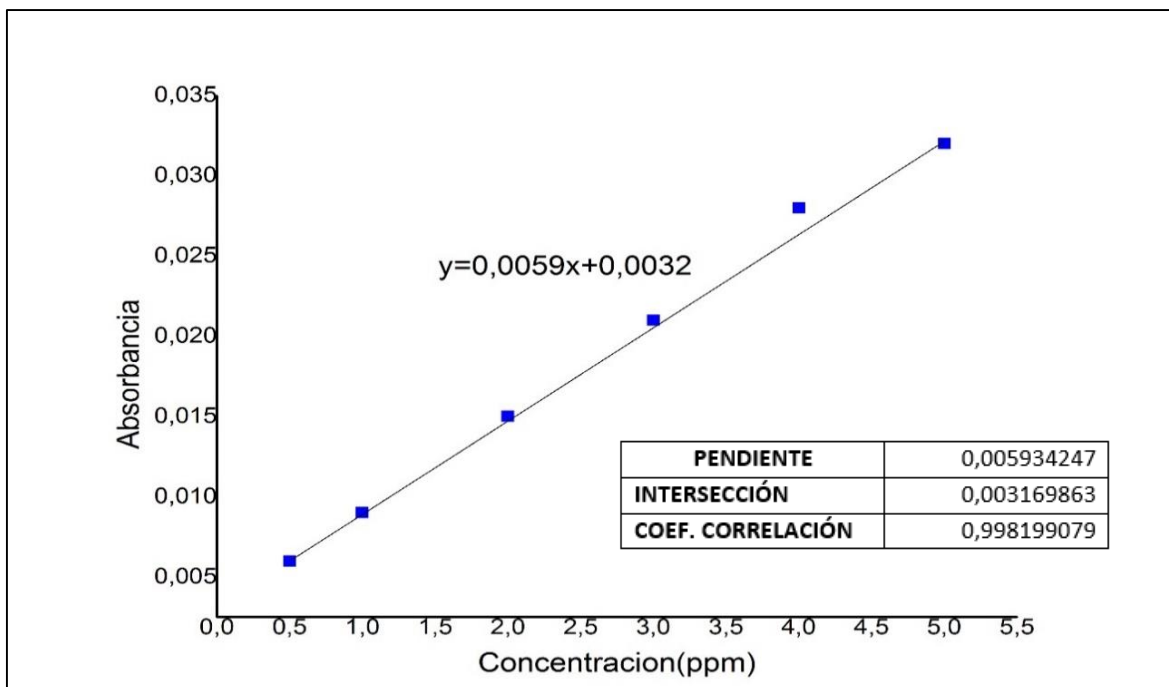


Figura 1- 2: Curva de calibración de Cromo Total a una longitud de onda de 357,9 nm.

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

2.7.5 Caracterización del bioadsorbente (tallos de rosa)

2.7.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Para comprobar la existencia de grupos funcionales en el adsorbente virgen así como en los adsorbentes modificados químicamente, se llevó a cabo un análisis infrarrojo de los mismos con un espectrofotómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en el cual se procedió a colocar una pequeña cantidad del bioadsorbente respectivo entre dos cristales (en forma de disco o placa) del equipo, el mismo que mide las frecuencias de la luz infrarroja que son absorbidas por un compuesto, luego se imprimió el espectro respectivo para proceder a analizar los diferentes grupos funcionales que conforma el mismo, con la ayuda de bibliografía.

2.7.5.2 Densidad

Se determinó la densidad del adsorbente mediante el método del picnómetro. Con la ayuda de la balanza se registró el peso del sólido M_1 , peso del picnómetro lleno de agua destilada M_2 , peso del Picnómetro con agua destilada y el sólido M_3 . Con un volumen V del picnómetro, si la cantidad de agua sobrepasa la línea de aforo del mismo se introduce un palillo hecho con papel filtro para absorber el líquido sobrante. La densidad de muestras de adsorbente se la determino a partir de la siguiente ecuación.

$$\frac{(M_1 + M_2) - M_3}{V} = \delta$$

2.7.5.3 Humedad

Comenzamos obteniendo el peso constante de la capsula de porcelana P_0 . Procedimos a colocar en la capsula el adsorbente y a pesar con la ayuda de una la balanza analítica P_1 . Se introdujo en la estufa a 37°C por un lapso de 3 horas, al pasar este tiempo se dejó en el desecador hasta que alcance la temperatura ambiente, luego se pesaron las muestras hasta que las mismas tengan un peso constante P_2 . La humedad de muestras de adsorbente se la determino a partir de las siguientes ecuaciones.

$$SS(\%) = \frac{P_1 - P_2}{P_1 - P_0} * 100$$

$$Humedad \% = 100 - SS(\%)$$

2.7.5.4 Cenizas

Para determinar el porcentaje de ceniza del bioadsorbente, se taro un crisol P_0 y se colocó la muestra de bioadsorbente seco en el crisol de peso constante P_1 , después se llevó a calcinar en una mufla a 500°C-550°C por dos horas, hasta obtener cenizas libres de residuo carbonoso, se enfrió en un desecador y se tomó su peso P_2 . El porcentaje de ceniza en las muestras de adsorbente se obtuvo a partir de la siguiente ecuación.

$$Ceniza(\%) = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} * 100$$

2.7.6 Estudio de los factores que influyen en la adsorción

Para el estudio del efecto de los factores que influyen en la adsorción se prepararon soluciones sintéticas de 1508,5 ppm de cromo utilizando Sulfato básico de Cromo (VISHNU-CHROME), en base a la concentración obtenida del análisis del efluente de la etapa de curtido.

2.7.6.1 Efecto de la dosis de adsorbente

Para el estudio de la influencia de la dosis de adsorbente se evaluaron nueve diferentes cantidades del bioadsorbente: 5, 10, 15, 20, 25,30, 35, 40 y 45 g como indica bibliografía (Ordoñez & Moreno, 2013, p. 47) en un volumen de 150 ml de solución de Cromo. Cada una de las pruebas se realizó por triplicado.

Se colocaron 150 ml de la solución de Cromo en distintos erlenmeyers, a los que se les adiciono una dosis de adsorbente siendo estas las indicadas anteriormente, luego se llevaron a un agitador magnético para tener contacto solución – bioadsorbente por un periodo de 24 horas. Finalizado el periodo de tiempo, se procedió con la medición de Cromo total por el método de espectroscopia absorción atómica para determinar la dosis óptima en el proceso de adsorción.

2.7.6.2 Efecto del pH en la adsorción

Para el estudio de la influencia del pH en la adsorción, considerando el rango de la distribución de especies de cromo en solución, se utilizaron 5 unidades experimentales con valores de pH: 2, 3, 4, 5, 6 (Cascaret, et al., 2014, p. 219) para lo cual utilizando la dosis de bioadsorbente óptima determinado anteriormente (30g). Cada una de las pruebas se realizó por triplicado.

Se colocaron 150 ml de la solución en distintos erlenmeyers, a los que se les adiciono 30 g de bioadsorbente, se regulo el pH empleando una solución 6N de Hidróxido de Sodio hasta llegar a cada uno de los valores experimentales lo que se comprobó con la ayuda del pH metro. Obtenido el pH deseado, las muestras fueron colocadas en agitación por 24 horas, una vez concluido este tiempo se procedió con la medición de Cromo total por el método de espectroscopia de absorción atómica para determinar el pH óptimo en el proceso de adsorción.

2.7.7 Estudio de la cinética de adsorción

Para la determinación del tiempo de equilibrio en el proceso de adsorción de cromo. Se colocaron 150 ml de la solución de cromo en diferentes erlenmeyers bajo las condiciones óptimas de adsorción previamente determinadas que corresponden a 30 gramos de bioadsorbente y pH 6, se mantuvieron en agitación continua durante intervalos de tiempo correspondientes a 1, 3, 5, 12, 18, 20, 24 y 30 h (Cascaret, et al., 2014, p. 220). Los estudios se realizaron por triplicado, posteriormente se procedió con el análisis de cromo total por espectroscopia absorción atómica.

2.7.8 Estudio de isotermas de adsorción

Se realizó en base a la concentración del efluente de la etapa de curtido, de la que posteriormente se tomaran las muestras para la aplicación del bioadsorbente, por lo cual se trabajó inicialmente en el laboratorio con soluciones sintéticas de concentraciones conocidas teóricamente de 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800 y 2000 ppm de cromo total preparadas a partir de Sulfato básico de Cromo (VISHNU-CHROME).

Debido a la composición química del producto las concentraciones reales son 415,3; 669,5; 923,7; 1.254,2; 1.508,5; 1.847,5; 2.101,7 ppm de cromo total, siendo estas con las que se trabajó para el estudio de las isotermas de adsorción. Los estudios se realizaron por triplicado.

Se colocaron 150 ml de cada una de las soluciones en diferentes erlenmeyers, con las condiciones anteriormente determinadas como son 30 gramos de bioadsorbente, pH 6 y 20 horas de agitación continúa, después se procedió con la medición de Cromo por espectroscopia de absorción atómica.

2.7.9 Aplicación del bioadsorbente en una muestra real del efluente de la curtiembre.

Una que vez que se determinaron los parámetros óptimos de adsorción de cromo y la concentración de cromo total del efluente de la etapa de curtido se procedió a realizar la aplicación del bioadsorbente directamente en una muestra del efluente durante un tiempo de 20 horas, a pH 6 con 30 gramos del material bioadsorbente en un volumen de muestra de 150 ml.

Se determinó la concentración de cromo total por el método de absorción atómica para verificar si el material adsorbente en las condiciones determinadas en esta investigación remueve el contaminante de una muestra de efluente real así como en las soluciones sintéticas.

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de la población y muestra

El muestreo del efluente de la etapa de curtido se realizó en el mes de septiembre y octubre del 2017 una vez por semana, obteniendo las siguientes concentraciones: 1.525,4; 1.638,9; 1.468,6; 1.541,7 ppm y en la etapa final de la investigación se realizó otro muestreo para la aplicación del bioadsorbente en el mes de junio donde se obtuvo una concentración de 3879,8 ppm de Cromo total.

Según el estudio de impacto ambiental de la empresa se puede observar en la Tabla 1-3 que el valor de cromo total de su descarga es de 3.360 ppm presentando variación con los valores antes mencionados de concentración, debido a que en la empresa no se procesan una cantidad fijas de pieles, lo que depende de la demanda existente en el mercado nacional e internacional, además la fábrica presta servicios a otras curtidorías.

El muestreo de los RF-TR se llevó a cabo durante el mes de septiembre obteniéndose una muestra de 30 kg, de los cuales se obtuvo 3 kg de bioadsorbente el mismo que se utilizó en los procesos de bioadsorción para la remoción de cromo.

3.2. Pretratamiento del bioadsorbente

Tabla 1-3: Análisis de las soluciones que se trataron con los bioadsorbentes modificados químicamente y el bioadsorbente virgen.

Adsorbente	Concentración inicial de Cr en la muestra sintética (ppm)	Concentración final de Cr en la muestra sintética (ppm)	Porcentaje de adsorción (%)
Virgen	248,5	214,5	13,8
Modificado con Ácido Sulfúrico 0,5M	248,5	72,2	70,9

Modificado con Hidróxido de Sodio 0,5M	248,5	79,1	68,1
Modificado con Citrato de Sodio 0,5M	248,5	77,9	68,5

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Como se muestra en la tabla 1-3 se pudo determinar que el material adsorbente modificado químicamente con ácido sulfúrico dio una mejor eficiencia de adsorción puesto que la concentración de cromo bajo a 72,2 ppm; a diferencia de la modificación química con citrato de sodio que dio un valor a 77,9 ppm y con la modificación química del material adsorbente con hidróxido de sodio la concentración es de 79,1 ppm de cromo.

Se probó la eficiencia de adsorción del bioadsorbente virgen dando un valor de concentración de cromo total de 214,5 ppm. Debido a esta particularidad después de haber hecho las pruebas pertinentes se decidió trabajar con el bioadsorbente que fue modificado químicamente con ácido sulfúrico puesto que el porcentaje de adsorción de cromo es del 70,9%.



Fotografía 1-3: Filtración de las muestras a ser analizadas

Realizado por: Ortiz, María Belén 2018

3.3. Caracterización del efluente.

Tabla 2-3: Valores promedio de los análisis físico-químicos de los efluentes de la etapa de curtido de la empresa durante el muestreo semanal del 25 de septiembre al 21 de octubre de 2017.

PARÁMETROS ANALIZADOS DEL EFLUENTE DE LA ETAPA DE CURTIDO			
PARÁMETRO	UNIDADES	RESULTADOS	LÍMITE PERMISIBLE
Cromo Total	mg/l	1.543,3	-----
PH	-----	4,0	5 - 9
Temperatura	°C	21,0	< 40
Conductividad Eléctrica	(ms/cm)	34,3	-----
Sólidos Totales	mg/l	983,0	1.600
Sólidos Disueltos	mg/l	343,0	-----
Sólidos Suspendidos	mg/l	210	220

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Con base a los resultados obtenidos de la concentración de cromo total indicados en la tabla 2-4 se procedió a preparar soluciones sintéticas las que sirvieron para realizar el proceso de adsorción de cromo para posteriormente aplicarlo en el efluente de la etapa de curtido .

Los valores de los análisis físico-químicos del efluente de la etapa de curtido se encuentran bajo los límites permisibles según el Libro VI, Anexo 1, Tabla 11 del Texto unificado de legislación secundaria del Ministerio del Ambiente de 2015. (Ver Anexo E).

3.4. Caracterización del bioadsorbente

3.4.1 Análisis físico del bioadsorbente

Tabla 3-3: Resultados del análisis físico del bioadsorbente

PARÁMETRO	MÉTODO	UNIDAD	RESULTADOS
Densidad real	Gravimétrico	g/ml	0,71
Humedad	Gravimétrico	%	3,82
Cenizas	Gravimétrico	%	2,76
Granulometría	Tamizaje	µm	212

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Según (Juarez, et al., 2008, p. 1) un tamaño de partícula pequeño provee de una mayor área superficial de adsorción, debido a esto se trabajó con una granulometría de 212 µm. Además este tamaño de partícula permite que el sólido pueda sedimentar, ya que a un tamaño de partícula menor al indicado dificultaría su separación del agua tratada, mientras que a un mayor tamaño de partícula proveerá de una menor área superficial y por lo tanto menor capacidad de adsorción.

3.4.2 Análisis IR del adsorbente virgen

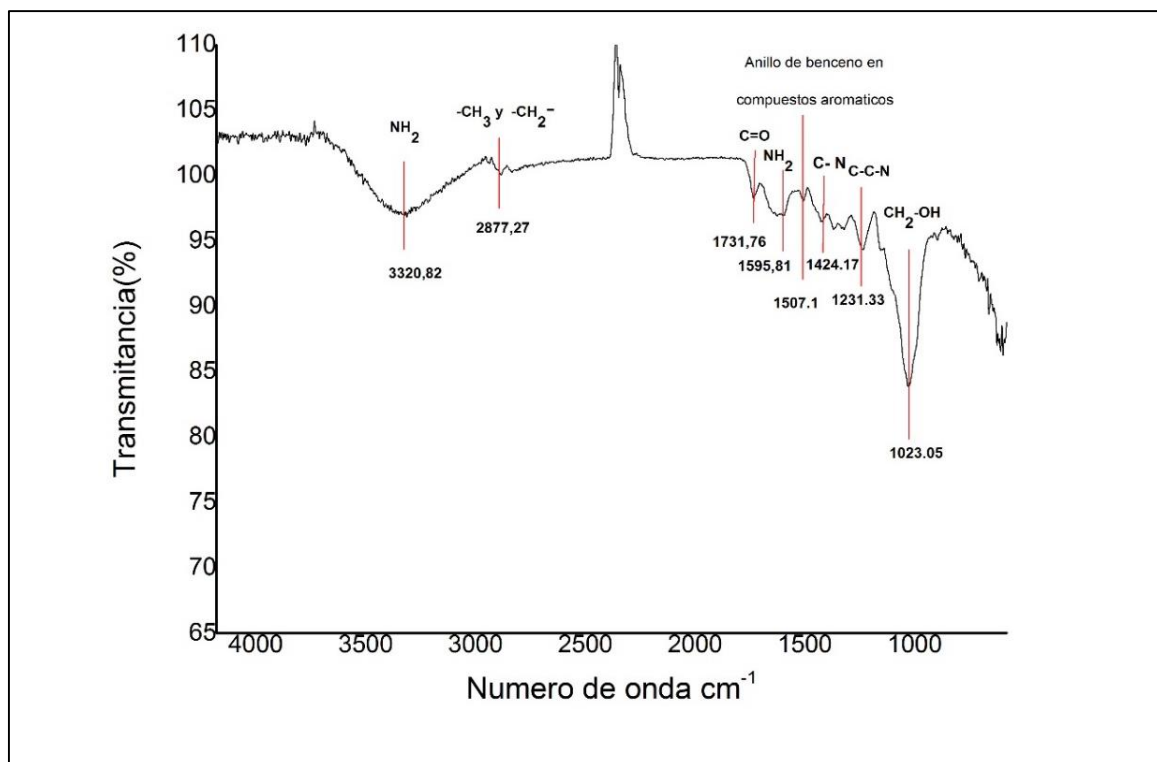


Figura 1- 3: Espectro Infrarrojo del bioadsorbente virgen

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Según (Griffiths & Chalmers, 2001, pp. 9-12) en el espectro del bioadsorbente sin modificar se tiene la presencia de una banda ubicada a $3320,82\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de estiramiento del grupo NH_2 (aminas primarias, aminas aromáticas y amidas), alrededor de $2877,27\text{ cm}^{-1}$ se aprecia una banda correspondiente a una vibración de estiramiento anti simétrico y simétrico correspondiente a los compuestos alifáticos de grupos metilo y metileno ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$).

Existe una banda ubicada a $1731,76\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una vibración de estiramiento del grupo de las lactonas ($\text{C}=\text{O}$), luego se observa una banda a $1595,81\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una vibración de deformación con la presencia del grupo alquidamida primaria (NH_2). A continuación, se identifica una banda a $1507,1\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una vibración de estiramiento de un anillo de benceno en compuestos aromáticos.

Se observa una vibración de estiramiento a $1424,17\text{ cm}^{-1}$ perteneciente al grupo de amidas primarias ($\text{C}-\text{N}$), luego se presencia una banda a $1231,33\text{ cm}^{-1}$ de vibración anti simétrica del grupo amidas ($\text{C}-\text{C}-\text{N}$), al final del espectro se tiene una banda ubicada a $1023,35\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a una vibración de un anillo de carbono de cadena cíclica.

3.4.3 Análisis IR del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico 0,5M

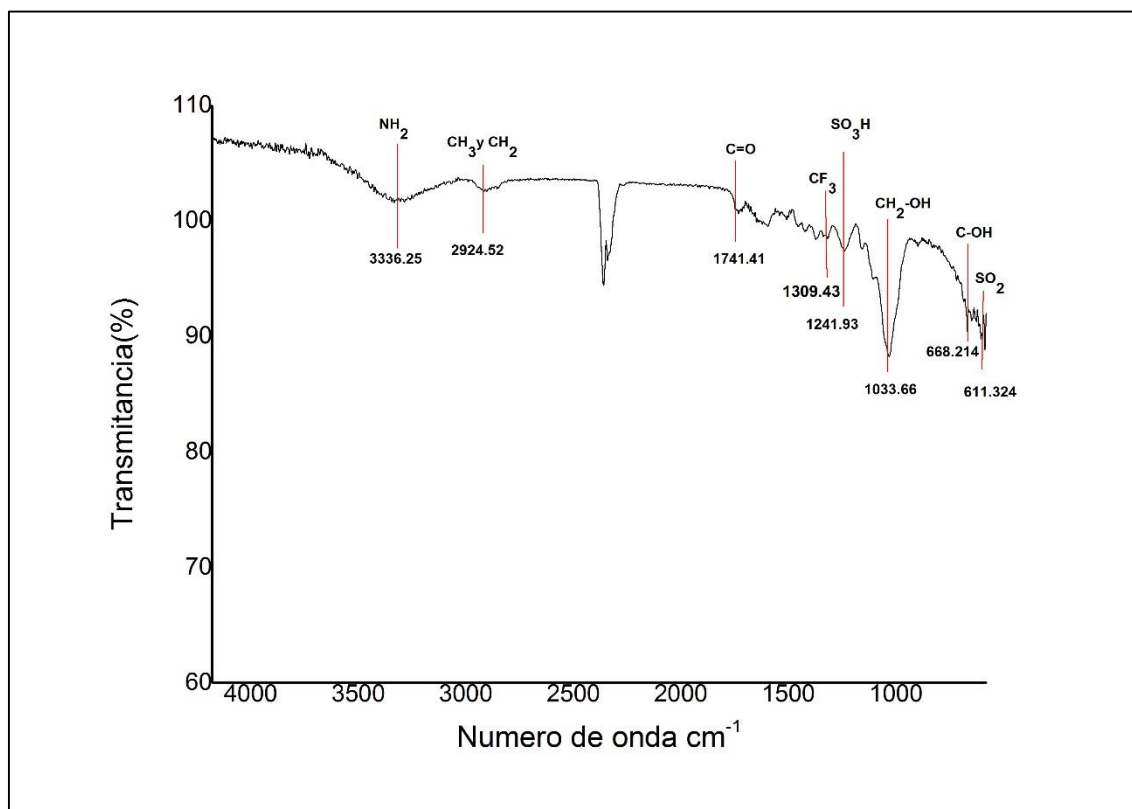


Figura 2- 3: Espectro Infrarrojo del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico 0,5M

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Según (Griffiths & Chalmers, 2001, pp. 9-12) en el espectro del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico 0,5 M se observa la presencia de una banda ubicada a $3336,25\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración de estiramiento del grupo de amidas primarias (NH_2), alrededor de $2924,52\text{ cm}^{-1}$ se aprecia una banda correspondiente a la vibración de estiramiento correspondiente a compuestos alifáticos ($-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$).

A continuación existe una banda ubicada a $1741,41\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de estiramiento del grupo de los esteroides ($\text{C}=\text{O}$), luego se observa una banda a $1309,43\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de estiramiento anti simétrico de CF_3 unido a un anillo de benceno.

Se identifica una banda a $1241,93\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de estiramiento de ácidos sulfónicos (SO_3H), también se puede apreciar a $1033,66\text{ cm}^{-1}$ una banda correspondiente a la vibración de estiramiento de alcoholes primarios (CH_2OH), la banda ubicada a $668,241\text{ cm}^{-1}$ corresponde a una vibración de flexión de los grupos alcoholes CH-OH . Finalmente se observa una banda a $611,324\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de tijera del grupo sulfonas (SO_2).

3.4.4 Análisis IR del bioadsorbente modificado con Hidróxido de Sodio 0,5M

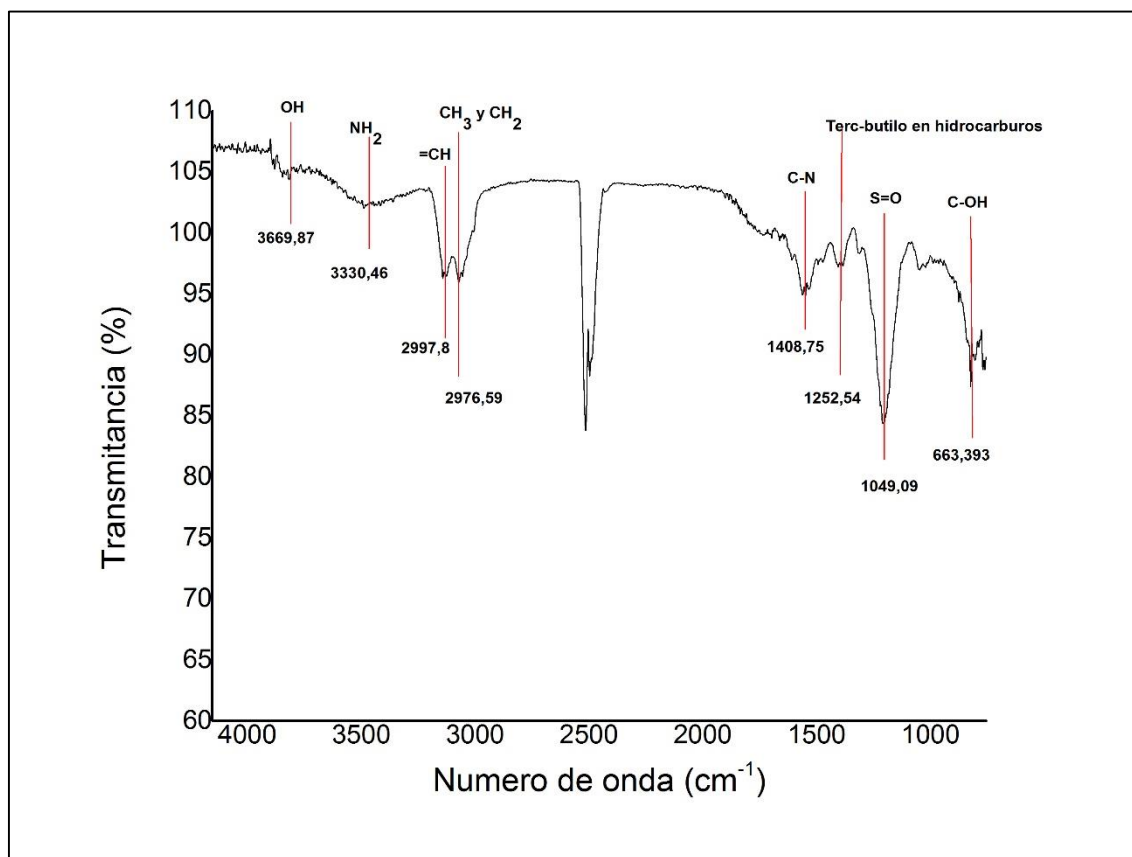


Figura 3-3: Espectro infrarrojo del bioadsorbente modificado con Hidróxido de Sodio 0,5M

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Según (Griffiths & Chalmers, 2001, pp. 9-12) el espectro del bioadsorbente modificado con Hidróxido de Sodio 0,5 M presenta una banda a $3669,87\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración por estiramiento de los grupos alcoholes y fenoles (-OH). A $3330,46\text{ cm}^{-1}$ existe una banda correspondiente a la vibración de estiramiento de amidas primarias, alrededor de $2997,8\text{ cm}^{-1}$ tiene una vibración de estiramiento correspondiente a compuestos aromáticos.

Alrededor de $2997,8\text{ cm}^{-1}$ existe una vibración de estiramiento del grupo (=CH) en hidrocarburos aromáticos e insaturados, enseguida a $2976,59\text{ cm}^{-1}$ se aprecia una banda correspondiente a la vibración de estiramiento correspondiente a compuestos alifáticos (-CH₃ y -CH₂) a continuación podemos apreciar una banda a $1408,75\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una vibración de estiramiento del grupo de amidas primarias (C-N), a $1252,54\text{ cm}^{-1}$.

Se presenta una banda debido a la vibración esquelética de terc-butilo en hidrocarburos, también existe la presencia de una banda a $1049,09\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a una vibración de estiramiento

de alquil sulfóxidos (S=O), así también se observa una banda a $663,393\text{ cm}^{-1}$ debido a la vibración de flexión del grupo de los alcoholes C-OH.

3.4.5 Análisis IR del bioadsorbente modificado con Citrato de Sodio 0,5M

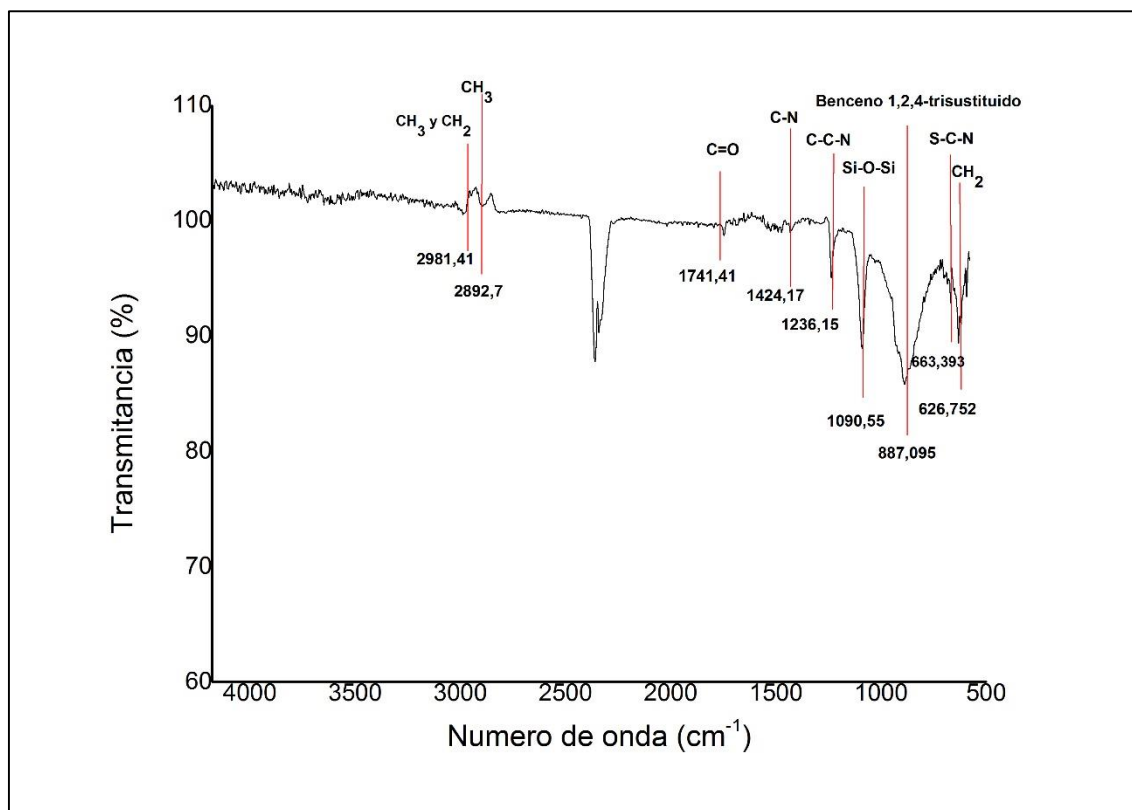


Figura 4-3: Espectro infrarrojo del bioadsorbente modificado con Citrato de Sodio 0,5M

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Según (Griffiths & Chalmers, 2001, pp. 9-12) en el espectro IR del bioadsorbente modificado con citrato de sodio se aprecia una banda a $2981,41\text{ cm}^{-1}$ debido a la vibración de estiramiento anti simétrico y simétrico por compuestos alifáticos (CH_3 y CH_2). Alrededor de $2892,70\text{ cm}^{-1}$ presenta una banda que corresponde a la vibración de estiramiento de compuestos alifáticos (CH_3 y CH_2).

A continuación se aprecia una banda a $1741,41\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la vibración de estiramiento de aldehídos (C=O).

Observamos una banda a $1424,17\text{ cm}^{-1}$ debido a una vibración de estiramiento del grupo de amidas primarias (C-N), a $1236,15$ se presenta (C-C-N) en aminas, a continuación se presenta una banda $1090,55\text{ cm}^{-1}$ debido a la vibración de flexión de los grupos siloxano (Si-O-Si), posteriormente se observa a $887,09\text{ cm}^{-1}$ una banda correspondiente a la vibración de deformación de benceno 1,2,4 –trisustituido, en la banda $663,39\text{ cm}^{-1}$ podemos observar una

vibración de estiramiento del grupo tiocianatos (S-C=N) , al final de espectro se presenta una banda a 626,75 cm⁻¹ debido a la vibración curva de los grupos N-C=O en amidas.

En el espectro del IR del bioadsorbente modificado con ácido sulfúrico, podemos observar la presencia de distintos grupos funcionales como alcoholes, grupos sulfónicos, amidas y esterres los mismos que según (Tejada, et al., 2014) y (Bustamante, 2011, p. 48) favorecen que el proceso de adsorción de este metal sea eficiente.

Al ser estos los grupos funcionales a los que se va ligar el contaminante, en comparación con los resultados de los análisis IR de los otros adsorbentes no existe la presencia de los mismos por lo cual su eficiencia de adsorción se ve reducida. Lo cual se puede corroborar con los resultados de cromo total realizados con cada uno de los bioadsorbentes como se puede apreciar en la tabla 1-4 donde el material adsorbente modificado químicamente con ácido sulfúrico dio una mejor eficiencia de adsorción.

3.5 Efecto de la dosis de bioadsorbente en la adsorción

Tabla 4-3: Resultados de los ensayos de adsorción con diferentes dosis del bioadsorbente a partir de una solución sintética de 1508,5 ppm de cromo.

Masa (g)	Concentración final de Cr (ppm)	Porcentaje de adsorción (%)
5	1.177,9	21,9
10	1.175,1	22,0
15	1.132,8	24,9
20	1.056,5	29,9
25	971,8	35,6
30	915,3	39,3
35	887,0	41,2
40	887,0	41,2
45	858,8	42,1

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Podemos observar en la tabla 4-3, que el porcentaje de adsorción va aumentando conforme aumenta la dosis del adsorbente, pero a partir de 30 gramos no hay un incremento significativo ya que se alcanza el equilibrio.

Se muestra que el porcentaje de adsorción con 30 gramos fue de 39,3% y al trabajar con 35, 40, y 45 gramos los porcentajes de remoción del fueron de 41,2; 41,2; 42,1 % respectivamente, por lo que se determinó que la dosis igual a 30 gramos es la óptima puesto que trabajar con 35, 40 o 45 g implicaría la utilización de mayor material bioadsorbente para remover únicamente un 2 % adicional.

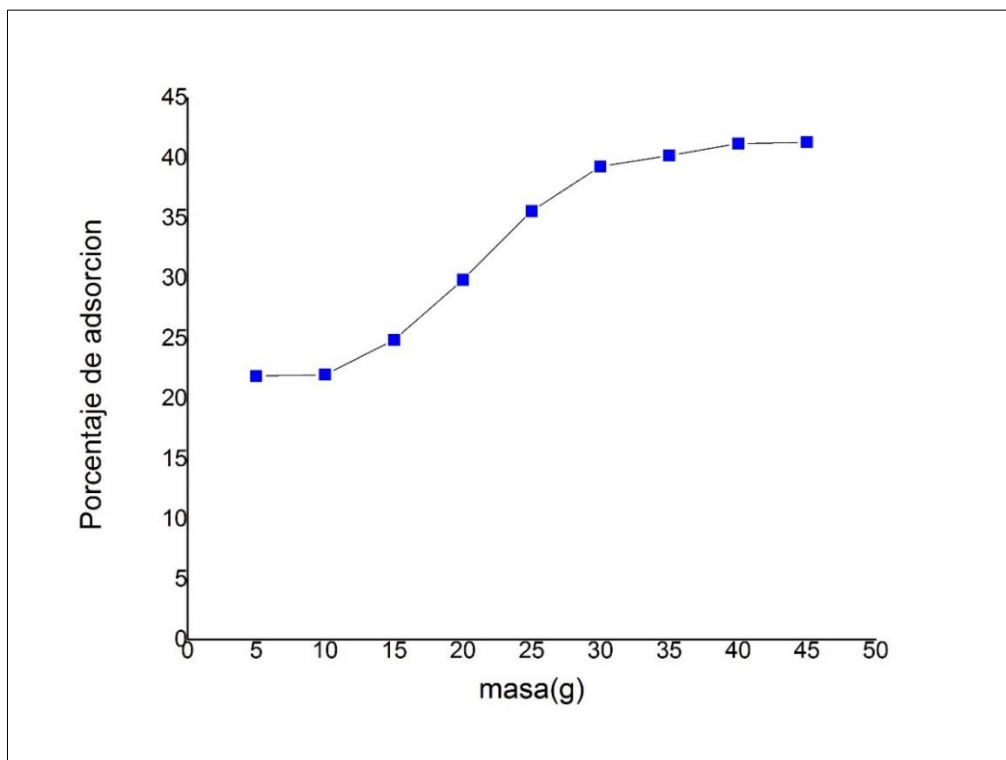


Figura 5-3: Resultados del efecto de la dosis sobre la adsorción

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

3.6 Estudio del efecto del pH en la adsorción

Tabla 5-3: Resultados de los ensayos de adsorción a distintos valores de pH a partir de una solución sintética de 1.508,5 ppm de cromo.

Valor de pH	Concentración final de Cr (ppm)	Porcentaje de adsorción (%)
2,0	1.310,7	13,1

3,0	782,5	48,1
4,0	711,9	52,8
5,0	616,0	56,2
6,0	514,1	65,9

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Para el estudio de la influencia del pH considerando el rango de la distribución de especies de cromo en solución se utilizaron 5 unidades experimentales con valores de 2, 3, 4, 5, 6 en la escala de pH como se indica en la tabla 5-4.

Se trabajó con rangos ácidos de pH debido a que según (Cascaret, et al., 2014, p. 12) indica que al aumentar el pH la especie precipita como Hidróxido de Cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$, por lo cual no se estaría dando un proceso de adsorción sino un proceso de precipitación, fenómeno por el cual la eficiencia del proceso de adsorción se vería afectado.

Según los valores de pH indicados podemos apreciar que a medida que el valor del pH aumenta también incrementa el porcentaje de adsorción por lo que a un pH de 6,0 el porcentaje de adsorción es de 65,9 %.

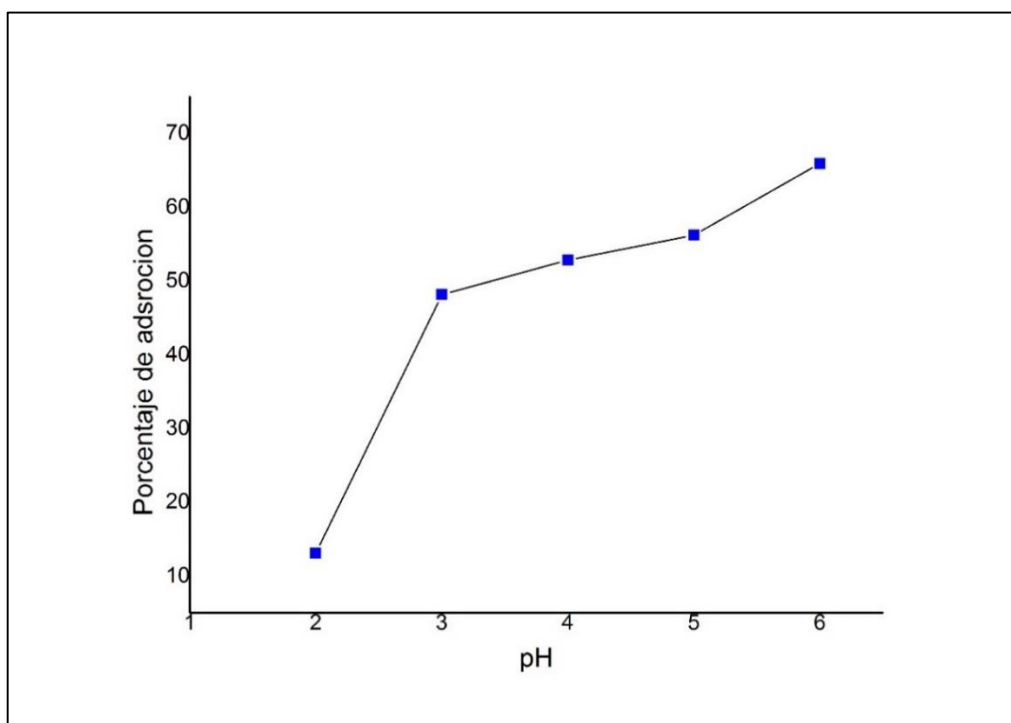


Figura 6-3: Resultados del efecto del pH sobre la adsorción

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

3.7 Estudio de la cinética de adsorción

Tabla 6-3: Resultados de los ensayos de adsorción a distintos valores de tiempo a partir de soluciones sintéticas de 1508.5 ppm de Cromo.

Tiempo (h)	Concentración final de cromo (ppm)	Capacidad de adsorción q (ppm)	Porcentaje de adsorción (%)
1	1.141,2	1,8	24,3
3	1.084,7	2,1	28,1
5	915,3	2,9	39,3
12	661,0	4,4	56,2
18	519,8	5,1	67,4
20	463,3	5,2	69,3
24	426,6	5,4	70,7
30	426,6	5,4	71,5

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

Según la tabla 6-3 que en la primera hora el porcentaje de adsorción es de 24,3 incrementándose este valor conforme aumenta el tiempo de contacto hasta alcanzar el equilibrio a las 20 horas presentando un porcentaje de adsorción de 69.3 %, a este valor no existe una variación significativa del porcentaje de adsorción.

Como podemos observar en la figura 7-3 a partir de las 20 horas de contacto, la curva se torna constante, debido a que la cantidad de adsorbato retenida en la superficie del bioadsorbente es igual a la cantidad que permanece en solución.

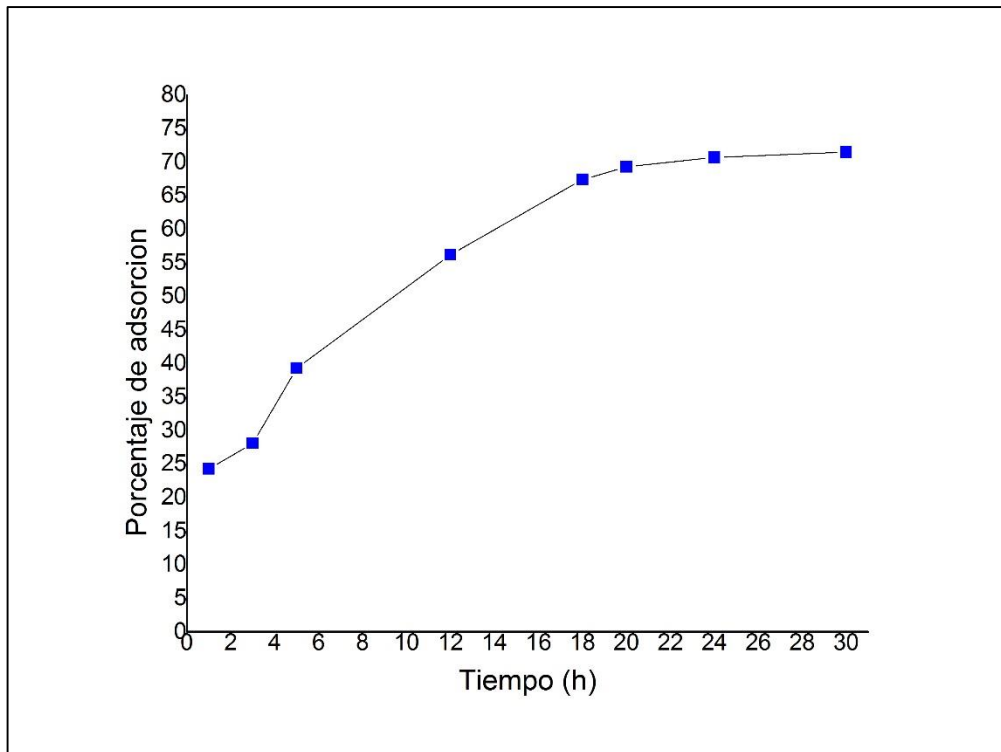


Figura 1-3: Influencia del tiempo en la adsorción

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

3.7.1 Modelo de pseudo primer orden

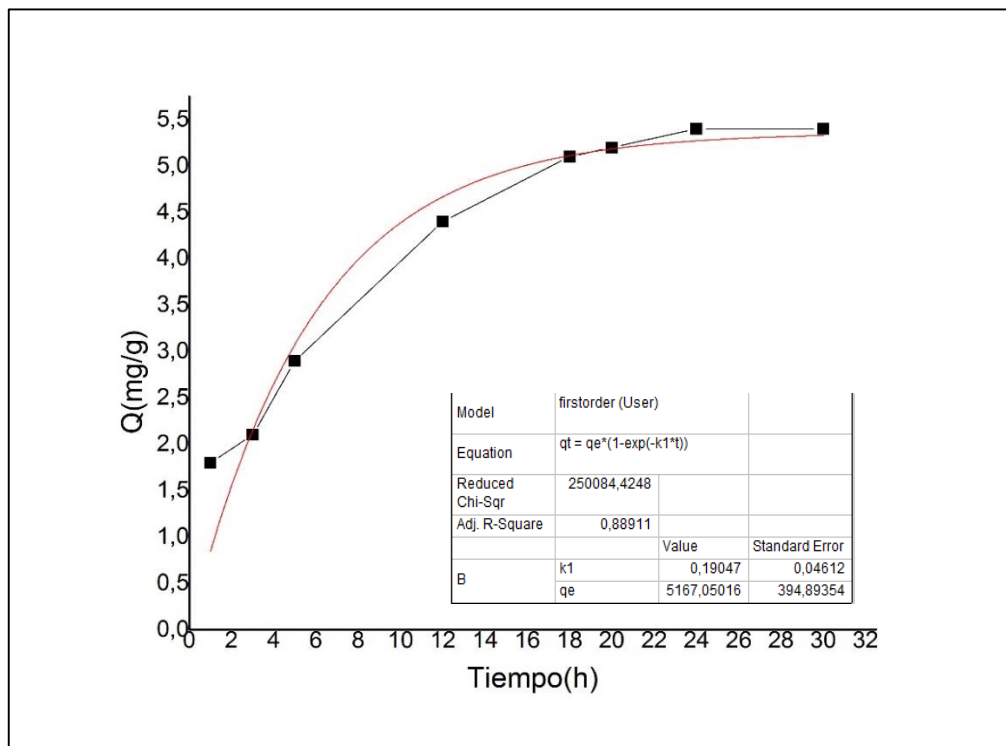


Figura 8-3: Modelo cinético de pseudo primer orden para la adsorción de Cromo

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

3.7.2 Modelo de pseudo segundo orden

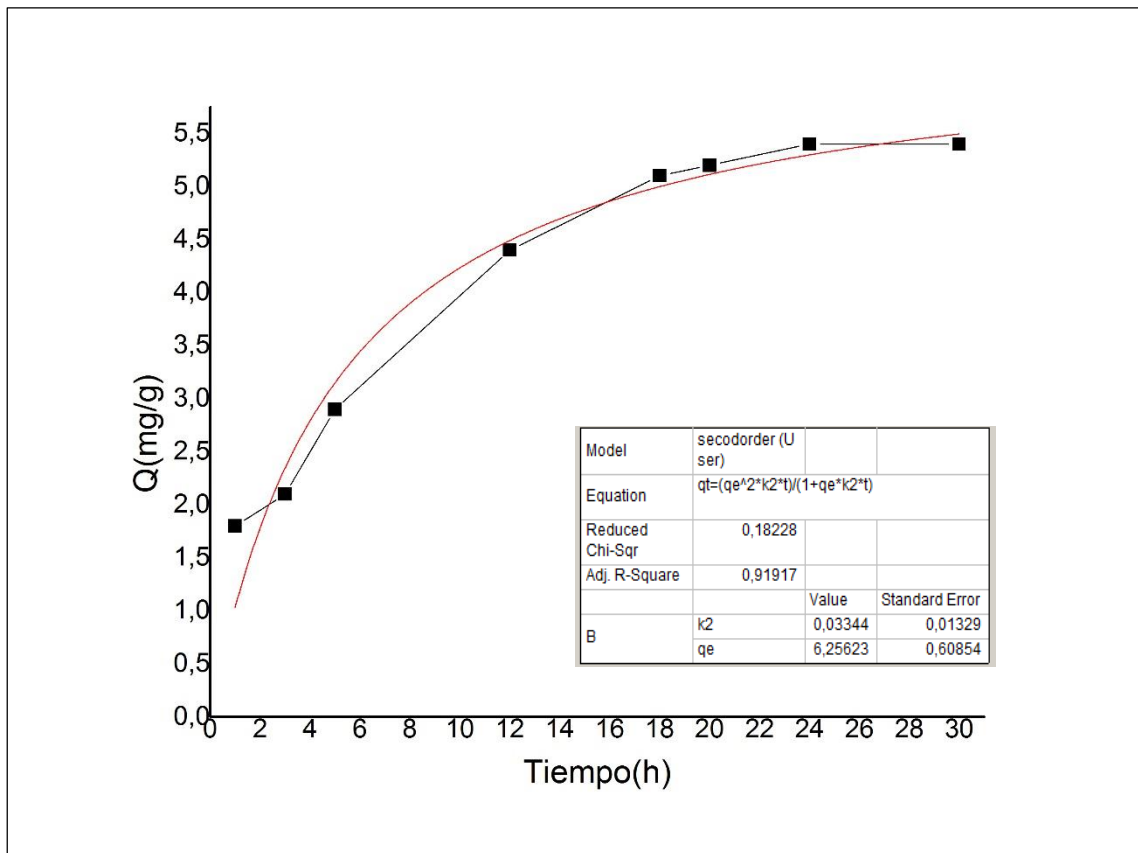


Figura 9-3: Modelo cinético de pseudo segundo orden para la adsorción de Cromo.

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

Según la Figura 9-4 el modelo de Pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de adsorción de cromo, puesto que los datos experimentales se ajustan de manera aceptable a este modelo donde $k_2 = 0,033$, $qe = 6,2562$ mg/g, presentando un coeficiente de correlación R^2 de 0.919, que se encuentra más cercano a la unidad en comparación del coeficiente de correlación del modelo de pseudo primer orden $R^2 = 0,889$ (Figura 8-4). El ajuste al modelo de pseudo segundo orden nos permite determinar que la adsorción de cromo se da en dos sitios activos de la biomasa y describe al proceso como una adsorción química o quimiosorción.

3.8 Estudio de isotermas de adsorción

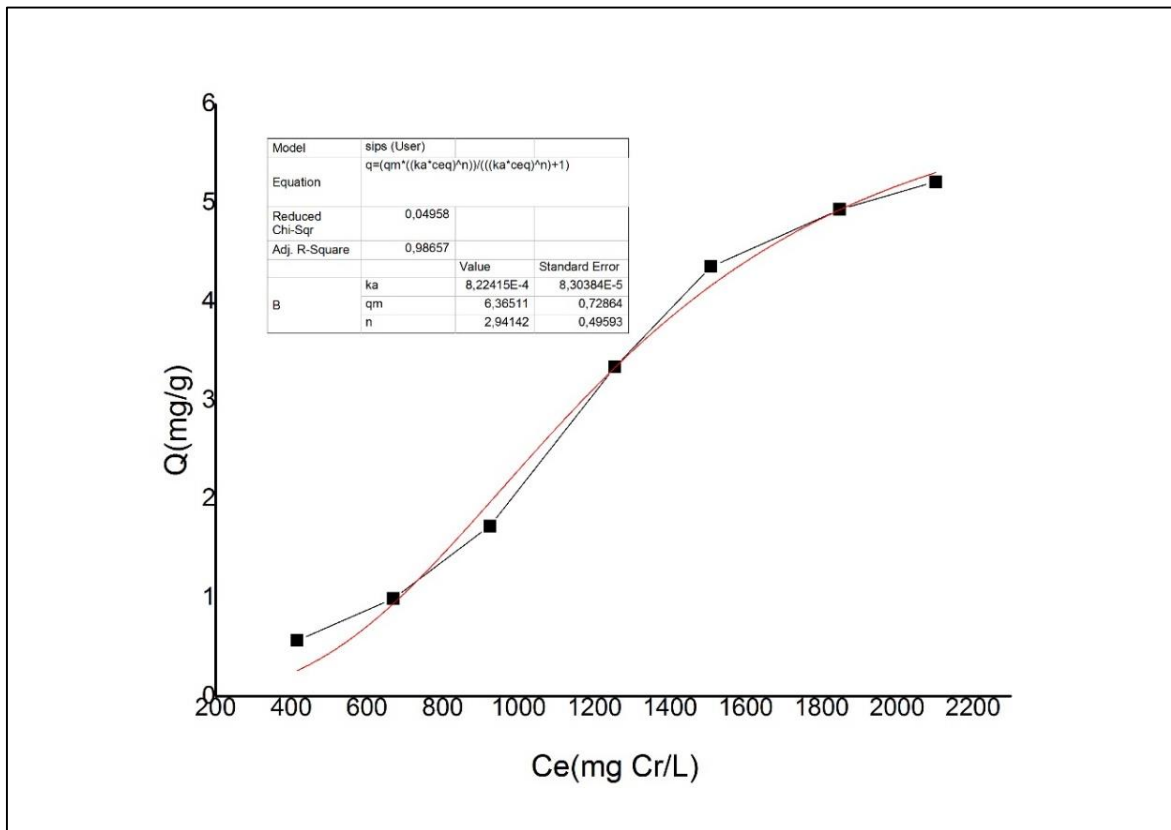


Figura 10-3: Isoterma de Langmuir-Freundlich

Realizado por: María Belén Ortiz, 2018

Las isotermas de adsorción no se ajustaron a los modelos de Langmuir ni Freundlich, por lo que se utilizó el modelo modificado de Langmuir denominado Langmuir-Freundlich o Sips, el cual presentó un coeficiente de correlación R^2 de 0,986 y $n=2,94$ por lo que se puede asegurar que la superficie del bioadsorbente es heterogénea.

Según la figura 10-3 la isoterma de adsorción de acuerdo a la clasificación de Giles es de tipo S ya que a medida que aumenta la concentración en equilibrio de cromo en solución C_e aumenta la capacidad de adsorción del bioadsorbente Q hasta llegar a un punto donde se produce la saturación de los centros activos de adsorción (Mestanza, 2012), lo cual indica una adsorción cooperativa o en multicapas debido a que el valor de n es mayor a 1 y si fuera menor que la unidad este tipo de cooperación no existiría (Villarsa, 2014, p. 69). Además esta isoterma, se da cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos.

3.9 Aplicación del bioadsorbente en una muestra real del efluente de la curtiembre PROMPELL S.A bajo las condiciones óptimas

Tabla 7-3: Análisis de concentración de cromo en las muestras.

Tipo de muestra	Concentración inicial (ppm)	Concentración final (ppm)	Porcentaje de adsorción (%)
Muestra sintética de cromo	1508,5	567,8	62,4
Muestra del efluente de curtido	3879,9	1.667,7	57,0

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

Una vez determinadas las condiciones óptimas del proceso de adsorción de cromo: dosis de adsorbente (30,0 g), pH (6,0), tiempo (20 h) en soluciones sintéticas de VISHNU-CHROME, se procedió a la aplicación del bioadsorbente bajo estas condiciones en una muestra del efluente de descarga de la etapa de curtido, la cual presentó una concentración inicial de cromo total igual a 3.879,9 ppm, la misma que disminuyó a 1.667,7 ppm después del proceso de bioadsorción.

Como se indica en la tabla 7-4 el porcentaje de adsorción en la muestra del efluente de descarga de la curtiembre, es menor en comparación con el porcentaje de adsorción de la muestra sintética de cromo, debido a que el agua de curtido contiene sustancias orgánicas y cationes metálicos que compiten por los centros activos de la superficie del adsorbente disminuyendo su capacidad para adsorber cromo.

En investigaciones anteriores se han utilizado otro tipo de bioadsorbentes para remover cromo de efluentes de curtiembres entre las cuales se ha obtenido distintos porcentajes de adsorción como por ejemplo, (Duarte, et al., 2009) obtuvo una remoción de 45 % de cromo empleando quitosano e (Higuera, et al., 2005) consiguió una remoción del 50.68 % con *Sargassmun sp.* En la presente investigación el porcentaje de adsorción es de 57 % por lo cual podemos decir que los TR tienen una gran capacidad de remoción de cromo en comparación con las biomásas anteriores. Con estos resultados podemos decir que la bioadsorción es una alternativa tecnológica interesante que permite la reutilización de los TR, para la remoción del cromo presente en el efluente de descarga de la industria curtidora, disminuyendo el impacto ambiental causado por este efluente.

CONCLUSIONES

La caracterización física así como el análisis de espectroscopia infrarroja del bioadsorbente indica que al ser modificado químicamente con soluciones de ácido sulfúrico es apropiado para el proceso de adsorción de cromo, debido a la presencia de los grupos amidas, grupos alcoholes, ésteres y grupos sulfónicos los mismos que actúan como sitios activos para la adsorción de cromo obteniendo un 70,9% de remoción en comparación con el bioadsorbente virgen que presenta un 13,8% de adsorción. Las condiciones óptimas de la bioadsorción fueron determinadas experimentalmente, las cuales corresponden a 30,0 gramos de bioadsorbente, pH de 6,0 y un tiempo de contacto de 20 horas obteniendo un porcentaje de adsorción de 62,4%. La capacidad máxima de adsorción es de 5,2 mg de Cromo/g de adsorbente lo que indica que los RF-TR tienen un alto potencial de remoción de cromo y pueden ser utilizados como adsorbentes de este metal. El estudio de la cinética de adsorción se ajustó al modelo de pseudo segundo orden el cual nos indica que la adsorción de este metal se produce en dos sitios activos del bioadsorbente. La isoterma de adsorción se ajustó al modelo de Sips debido a que este proceso se da en multicapas. Aplicando las condiciones óptimas desarrolladas en el laboratorio en una muestra del efluente de la etapa de curtido con 3.879,9 ppm de cromo disminuyó su concentración a 1.667,7 mg/l con un porcentaje de adsorción de 57%.

RECOMENDACIONES

Investigar la metodología apropiada que permita recuperar el cromo residual presente en el bioadsorbente para su posterior utilización en el proceso de compostaje de los residuos florícolas de post-cosecha puesto que es un mineral necesario en el suelo. Analizar al bioadsorbente por microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer su estructura morfológica y el tamaño de los poros. Además se puede seguir aprovechando otro tipo de residuos agroindustriales para su utilización como bioadsorbentes de metales pesados presentes en los efluentes de las industrias. Aplicar un proceso de floculación coagulación como pretratamiento a las aguas de la curtiembre, con lo cual se disminuiría un porcentaje de cromo presente en disolución y luego se aplicaría el proceso de adsorción propuesto en este trabajo para obtener un mayor porcentaje de remoción de cromo.

BIBLIOGRAFÍA

Andrago Caizapanda , D. "Estudio isotérmico en biosorción de cromo y cadmio en solución acuosa utilizando residuos de césped" [En línea] (Tesis) .Universidad Politécnica Salesiana.Facultad de Ciencias,Quito,Ecuador, 2011, p. 38. [Consulta: 17 julio 2018]. Disponible en:

<https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/1348/1/UPS-QT00034.pdf>

Babarinde, A , et al. " Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf." *International Journal of Physical Sciences*. [En línea], 2006 (Nigeria) 1(1),pp. 23-26. [Consulta: 15 julio 2018]. Disponible en:

https://www.researchgate.net/publication/228907584_Biosorption_of_lead_ions_from_aqueous_solution_by_maize_leaf

Basha, S et al. "Biomásas residuales de origen agroindustrial." *Elsevier*. [En línea], 2009 (España) 147(2-3), pp.226-234. [Consulta: 15 julio 2018]. Disponible en:

<https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.005>

Benitez, Neyla. "PRODUCCIÓN LIMPIA Y BIORREMEDIACIÓN PARA DISMINUCIÓN DE LA CONTAMINACIÓN POR CROMO EN LA INDUSTRIA DE CURTIEMBRES". *Revista del Doctorado Interinstitucional en Ciencias Ambientales*. [En línea],2011,(Colombia)1(1), pp.25-31. [Consulta:14 julio 2018].ISSN:2339-3122 .Disponible en:

https://www.researchgate.net/publication/307860796_PRODUCCION_LIMPIA_Y_BIORREMEDIACION_PARA_DISMINUCION_DE_LA_CONTAMINACION_POR_CROMO_EN_LA_INDUSTRIA_DE_CURTIEMBRES_Cleaner_production_and_bioremediation_for_reduction_of_pollution_in_the_industry_of_ch

Bustamante, Elena. Adsorción De Metales Pesados En Residuos De Café Modificados Químicamente. [En línea] (Tesis). (Maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León,Nuevo León,Mexico. 2011. pp. 48[Consulta: 24 julio 2018]. Disponible en :

<http://eprints.uanl.mx/2728/1/1080237535.pdf>

Caviedes , D, et al. Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales.Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, [En línea], 2015,(Colombia) 13(1),pp.75-82 [Consulta:4 julio 2018] ISSN:1657-6985. Disponible en:

<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5432290>

Cascaret, Dannis; Calzado, Orlindes; Perez, Rosa. “Determinacion De La Capacidad De Adsorcion De Cromo (VI) Por Biomasa Bacteriana ”. *Revista Cubana de Quimica*. [En línea], 2014, (Cuba) 26(3), pp.215-224 [Consulta: 3 julio 2018]. ISSN: 2224-5421

Disponible en:

<http://scielo.sld.cu/pdf/ind/v26n3/ind05314.pdf>

Chavez, A."DESCRIPCIÓN DE LA NOCIDIDAD DEL CROMO PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE". *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. [En línea], 2010, (Colombia) 9(17), pp. 41-49. [Consulta:10 julio 2018].ISSN:1692-3324. Disponible en:

<http://www.scielo.org.co/pdf/rium/v9n17/v9n17a04.pdf>

Chen, S, et al. “Removal of Cr(VI) from aqueous solution using modified corn stalks: Characteristic, equilibrium, kinetic and thermodynamic study”. *Chemical Engineering Journal* [En línea], 2011,(China). 168(2),pp. 909–917 [Consulta: 13 julio 2018]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.063>

Cobos, O, et al."Reducción del cromo contenido en efluentes líquidos de la industria del cuero, mediante un proceso adsorción – desorción con algas marinas." *Scientia et Technica* [En línea], 2005 (Colombia), 6(29), pp. 115-120 [Consulta: 14 julio 2018]. ISSN 0122-1701. Disponible en: <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/6631>

Cordero, Klever. Propuesta De Manejo Para Los Residuos Agricolas Generados Por La Empresa Floricola Vegvil. [En línea] (Tesis). Universidad Técnica Particular de Loja, Cuenca,Ecuador. 2010. pp.7 [Consulta: 15 junio 2018]. Disponible en :

<http://dspace.utpl.edu.ec/bitstream/123456789/13022/1/Cordero%20Espinoza%20Klever%20Mauricio.pdf>

Duarte, Edison; Olivero, Jesus; Jaramillo, Beatriz. “Remoción De Cromo De Aguas Residuales De Curtiembres Usando Quitosan Obtenido De Desechos De Camaron”. *Scientia et Technica*. [En línea], 2009, (Colombia) 15(42), pp.290-295 [Consulta: 5 julio 2018]. ISSN: 0122-1701. Disponible en:

<http://www.redalyc.org/pdf/849/84916714054.pdf>

Gao, H, et al. " Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus

agricultural waste-Rice straw ". *Journal of Hazardous Materials* [En línea], 2008 (China) 150(2), pp. 446-452. [Consulta: 14 julio 2018]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.126/index.php/revistaciencia/article/viewFile/6631/3919>

Garcés, Luz; Coavas, Susana. Evaluación De La Capacidad De Adsorción En La Cáscara De (*Citrus Sinensis*) Modificada Con Quitosano Para La Remoción De Cr (VI) En Aguas Residuales. [En línea] (Tesis). Universidad de Cartagena. Colombia. 2012. pp.30 [Consulta: 20 julio 2018]. Disponible en : <http://190.242.62.234:8080/jspui/bitstream/11227/140/1/tesis%20Garcés-Coavas.pdf>

García, Natalia. Una Nueva Generación De Carbones Activados De Altas Prestaciones Para Aplicaciones Medioambientales. [En línea] (Tesis). Universidad De Oviedo. España. 2014. pp.18 [Consulta: 27 junio 2018]. Disponible en : <https://www.tdx.cat/handle/10803/382268>

Griffiths, Peter; & Chalmers, John. *Handbook Of Vibrational Spectroscopy*. Estados Unidos-Nueva York: Wiley, 2001. pp. 9-12.

Gutiérrez, F, et al. "Mecanismos de interacción con cromo y aplicaciones". *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*. [En línea], 2010, (Mexico),(1)1, pp. 47-63. [Consulta 15 julio 2018].ISSN:2007-2570. Disponible en: <http://www.solabiaa.org/ojs3/index.php/RELBAA/article/view/15>

Guzmán, M. *La Contaminación De Suelos Y Aguas: Su Prevención Con Nuevas Sustancias Naturales*. [En línea]. Sevilla – España: Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla.2007.[Consulta: 4 julio 2018]. Disponible en: <https://books.google.com.ec/books?id=KPcJItVcQRoC&pg=PA26&lpg=PA26&dq=isotermas+segun+Giles&source=bl&ots=xPGQx4EciY&sig=oKqVJXOx4qNxRytLq6zGfvCgLbQ&hl=es>

Hameed, Foo. "Insights Into The Modeling Of Adsorption Isotherm Systems". *Chemical Engineering Journal Malaysia*. [En línea], 2010, (Asia) 156(20), pp.2-10.[Consulta: 14 junio 2018]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

Higuera, Oscar, Escalante, Humberto y Laverde, Dionisio. "Reducción Del Cromo Contenido

En Efluentes Líquidos De La Industria Del Cuero, Mediante Un Proceso Adsorción – Desorción”. *Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal*. [En línea], 2005, (Colombia) 11(29), pp.115[Consulta: 13 julio 2018]. ISSN: 0122-1701 Disponible en: www.redalyc.org/pdf/849/84911948020.pdf

Higuera, Oscar, Florez, Luis y Arroyave Juan “Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café”. *Revista Ingeniería e Investigación*. [En línea], 2009, (Colombia) 29(2), pp.59-64 [Consulta: 11 julio 2018]. ISSN: 0120-5609 Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/iei/v29n2/v29n2a09.pdf>

Jordán , Fabian. Obtención de Colágeno por Hidrólisis Alcalina-Enzimática del Residuo de Wet Blue en el Proceso de Curtición [En línea] (Tesis). Escuela Superior Politecnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.2011.pp. 8-13. [Consulta: 15 mayo 2018]. Disponible en: <http://dspace.espoch.edu.ec/handle/123456789/1630>

Juarez, Clarisa; Gonzalez, Karina; Federico, Maria. “Utilización De Albedo Deshidratado De Citrus Para Clarificación De Efluentes”. *Facultad de Ciencias Agrarias Uncuyo*. [En línea], 2008, (Argentina) 1(1), pp.1-3.[Consulta: 13 julio 2018]. ISSN: 0370-4661 Disponible en: http://bdigital.uncu.edu.ar/objetos_digitales/9751/580-resumen-para-congreso-corregido.pdf

Kayser, Julian. “Adsorción”. *Bibing*. [En línea], 2015, (España) 4(3), pp.5-20.[Consulta: 24 junio 2018]. ISSN 0123-7799. Disponible en: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/70358/fichero/CAPITULO2.pdf>

Kelly, K., et al.“ Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex”. *Physics and Chemistry of the Earth*. [En línea], 2012, (Mexico) 37–39(5), pp. 26–29. [Consulta: 12 junio 2018] Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.03.006>

Kousalya, et al."Sorption of chromium(VI) using modified forms of chitosan beads" . *International Journal of Biological Macromolecules* [En línea], 2010 (India) 47(10), pp. 308-315 [Consulta: 15 julio 2018]. Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813010000917>

Lagos, L. Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria local. [En línea] (Tesis). Pontificia Universidad Católica Del Perú, Facultad de Ciencias, Lima, Perú.2016, p. 55

[Consulta: 14 julio 2018]. Disponible en:
<http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/6727>

Martinez, S.;Romero,J."REVISIÓN DEL ESTADO ACTUAL DE LA INDUSTRIA DE LAS CURTIEMBRES EN SUS PROCESOS Y PRODUCTOS:UN ANÁLISIS DE SU COMPETITIVIDAD". *Revista de la Facultad de Ciencias Económica: Investigación y Reflexión* [En línea], 2018,(Argentina),26(1), pp.118. [Consulta: 13 julio 2018] Disponible en:
<http://www.scielo.org.co/pdf/rfce/v26n1/0121-6805-rfce-26-01-00113.pdf>

Mayta, R y Mayta, J."REMOCIÓN DE CROMO Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DE AGUAS RESIDUALES DE CURTIEMBRE POR ELECTROCOAGULACION". *Revista de la Sociedad Quimical del Peru.* [En línea], 2017,(Peru) 83(3),pp.331-340. [Consulta:4 mayo 2018].ISSN:1810-634X. Disponible en:
http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1810-634X2017000300008

Memon, J, et al." Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater" .*Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, [En línea], 2009 (Pakistan) 70 (1),pp. 232-237 [Consulta: 14 julio 2018]. Disponible en:
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.12.032>.

Mestanza, Maria. Estudio De Materiales Adsorbentes Para El Tratamiento De Aguas Contaminadas Con Colorantes. [En línea] (Tesis). Universidad Complutense de Madrid, Madrid,España. 2012. pp.20. [Consulta: 4 junio 2018]. Disponible en :
<https://eprints.ucm.es/15692/1/T33799.pdf>

Molina, Nancy; Aguilar, Patricia; Cordovez, Clemencia. “Plomo, Cromo III Y Cromo VI Y Sus Efectos Sobre La Salud Humana”. *Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular.* [En línea], 2010, (Mexico) 8(1), pp.77-88.[Consulta: 05 julio 2018].ISSN: 2389-8801.Disponible en:
<https://revistas.lasalle.edu.co/index.php/sv/article/view/831>

Moral, A. " Depuración de Cromo III en aguas residuales que contienen alta carga proteica". *Conama10* [En línea], 2014, (España) 2(1),pp.2-10 [Consulta: 13 junio 2018]. Disponible en:
https://www.researchgate.net/publication/267335276_Depuracion_de_Cromo_III_en_aguas_residuales_que_contienen_alta_carga_proteic

Moreno, Astrid. Estudio De Diferentes Bioadsorbentes Como Posibles Retenedores De Fosfatos En Agua. [En línea] (Tesis). (Maestría). Universidad Nacional de Colombia, Colombia. 2013.

P.13 [Consulta: 23 julio 2018]. Disponible en :
www.bdigital.unal.edu.co/42905/1/52978683.2013.pdf

Murillo et al. “Determinación De La Cinética De Adsorción De 2,4-Dinitrofenol En Carbonizado De Hueso Bovino Por Espectrofotometría Uv-Vis”. *Revista Colombiana de Química*. [En línea], 2011, (Colombia) 40(1), pp.91-104 [Consulta: 14 julio 2018]. ISSN: 0120-2804. Disponible en: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/rcolquim/article/view/23151/28390>

Muñiz, J. Eficiencia del biosorbente de coronta de maíz para la adsorción del Cromo Hexavalente en aguas residuales de la industria Curtiembre Huachipa - 2016 [En línea] (Tesis). Universidad Cesar Vallejo, Lima, Perú, 2016. pág. 27. [Consulta: 15 julio 2018]. Disponible en: <http://repositorio.ucv.edu.pe/handle/UCV/4930>

Netzahuatl et al. “REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE Y CROMO TOTAL POR LA CORTEZA DE *Pyrus communis*”. *CENIC*. [En línea], 2010, (Cuba) 41(3), pp.1-10. [Consulta 4 junio 2018]. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181620500026>

Ordoñez, Jorge; Moreno, Raul. Estudio Del Aprovechamiento De Residuos Organicos De Cultivos De Flores (Tallos De Rosas) Como Bioadsorbente De Cadmio Para El Tratamiento De Aguas Residuales. [En línea] (Tesis). Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador. 2013. pp.47 [Consulta: 4 julio 2018]. Disponible en : <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/4272/6/UPS-CT002612.pdf>

Osman, H ,et al. "Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review." *Journal of Phytology* [En línea], 2010 (Estados Unidos) 2(3) p. 51-62 [Consulta: 14 abril 2018]. ISSN: 2075-6240 Disponible en: <https://www.google.com/search?q=Usage+of+some+agricultural+byproducts+in+the+removal+of+some+heavy+metals+from+industrial+wastewater&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b-ab>

Ortega, Natalia y Nuñez, Oswaldo. “Adsorción De Aldehídos Insaturados Sobre TiO₂”. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. [En línea], 2012, (Chile) 3(1), pp.81-91. [Consulta: 14 julio 2018]. ISSN: 0718-8706 Disponible en: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323627685008.pdf>

Paredes, A. ESTUDIO DE LA ADSORCION DE COMPUESTOS AROMATICOS MEDIANTE CARBON ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE LA CASCARA DE CASTANA[En línea] (Tesis).Pontificia Universidad Catolica del Peru,Lima,Peru. 2011,pp.11-12.[Consulta:25 junio 2018].Disponible en:

<http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/handle/123456789/827>

Pérez,A, et al. " Biosorption of chromium (III) by orange (Citrus cinensis) waste: Batch and continuous studies". *Chemical Engineering Journal* [En línea], 2009 (España) 155(1-2), p. 199-206 [Consulta: 14 abril 2018]. ISSN:1385-8947.Disponible en:

<https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.034>

Pinzon, M y Vera, L. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA. *Dyna* [En línea], 2008, Colombia, 76(160),pp. 95-106. [Consulta:14 junio 2018]. ISSN:2346-2183.Disponible en:

<http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v76n160/a09v76n160.pdf>

Ricordel,S, et al. "Bioadsorción con biomásas." *Elsevier*. [En línea], 2001, (Francia) 24 (3), pp.389-401. [Consulta: 20 julio 2018]. Disponible en :

[https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00139-3](https://sci-hub.tw/https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00139-3)

Rivas, Carlos; Nuñez, Oswaldo; Longoria, Franciso; Gonzalez, Lucy. “Isoterma De Langmuir Y Freundlich Como Modelos Para La Adsorción De Componentes De Ácido Nucleico Sobre WO₃”. *Revista Multidisciplinaria del Consejo de Investigación*. [En línea], 2014, (Venezuela) 26(1), pp.43-49. [Consulta: 17 junio 2018]. ISSN: 1315-0162 Disponible en:

<http://www.scielo.org.ve/pdf/saber/v26n1/art08.pdf>

Rubio, Carlos; Gómez, Elena. *Control Analítico De Los Parámetros De Una EDAR*. [en línea]. España: *Zaguan*. 2011.[Consulta: 16 julio 2018]. Disponible en:

<https://zaguan.unizar.es/record/5930/files/TAZ-PFC-2011-255.pdf>

Téllez , Jairo; Carvajal; Roxs; Gaitan, Ana. “Aspectos Toxicológicos Relacionados Con La Utilización Del Cromo En El Proceso Productivo De Curtiembres”. *Revista de la Facultad de Medicina Universidad Nacional de Colombia*. [En línea], 2004, (Colombia) 52(1), pp.50-61 .[Consulta: 17 julio 2018]. ISSN: 0120-0011 Disponible en:

<https://revistas.unal.edu.co/index.php/revfacmed/article/download/43297/44595>

Tejada, Candelaria; Villabona, Angel; Garces, Luz. “Adsorción De Metales Pesados En Aguas Residuales Usando Materiales De Origen Biológico”. *Tecno Lógicas*. [En línea], 2014, (Colombia) 18(34), pp.109-123 [Consulta: 08 mayo 2018]. ISSN 0123-7799. Disponible en :

<http://www.scielo.org.co/pdf/teclo/v18n34/v18n34a10.pdf>

Tejada, Candelaria; Villabona, Angel; Ruiz, Victor. “Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión”. *Ingenium*. [en línea], 2012, (Colombia) 6(14), pp.11-21 [Consulta: 25 julio 2018]. Disponible en:

<https://docplayer.es/43070367-Biomasa-residual-para-remocion-de-mercurio-y-cadmio-una-revision.html>

Tejada, Candelaria; Villabona, Angel; Marimon, Wilfredo. “Biosorción de cromo (VI) en aguas usando material lignocelulósico modificado”. *Revista Educacion e Ingenieria*. [en línea], 2014, (Colombia) 9(17), pp.86-97[Consulta: 13 junio 2018]. Disponible en:

<https://www.educacioneningeneria.org/index.php/edi/article/download/290/197>

Vera, L et al. “Eliminación de los metales pesados de las aguas residuales mineras utilizando el bagazo de caña como biosorbente”. *AFINIDAD LXXIII*. [En línea],2015,(Ecuador) 1(573),pp.43-49.[Consulta: 5 junio 2018]. Disponible en:

<https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/308436/398451>

Villarasa, Enrique. Desarrollo De Materiales Para Adsorcion. [En línea] (Tesis). Universidad de Malaga, España. 2014. pp.68-69 [Consulta: 17 junio 2018]. Disponible en :

https://riuma.uma.es/xmlui/bitstream/handle/10630/8659/TDR_VILARRASA_GARCIA.pdf?sequence=1

Zurita, Germán. Análisis descriptivo de la sustentabilidad económica, social y ambiental de la industria del cuero del Ecuador. [En línea] (Tesis).Universidad San Francisco de Quito, Quito, Ecuador. 2016. pp.27. [Consulta:10 julio 2018].Disponible en:

<http://repositorio.usfq.edu.ec/handle/23000/5382>

ANEXOS

ANEXO A: OBTENCIÓN DE LA BIOMASA



Fotografía 1A: Recolección de residuos orgánicos de post cosecha.



Fotografía 2A :Selección de los residuos



Fotografía 3A: Eliminación de hojas y ramas.



Fotografía 4A:Tallos de rosa



Fotografía 5A: Pedazos de tallos rosa cortados a 2cm.



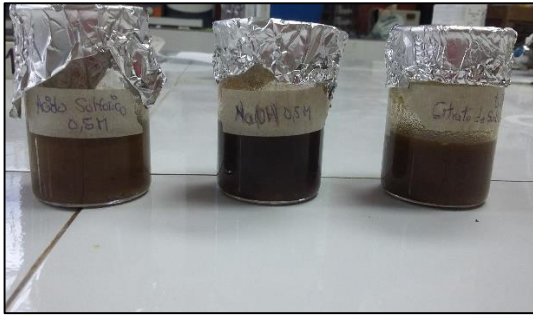
Fotografía 6A: Secado de los tallos de rosa en la estufa a 105 °C.



Fotografía 7A: Molienda de los tallos de rosa.



Fotografía 8A: Producto de la molienda de los tallos de rosa.



Fotografía 9A: Modificación química del bioadsorbente.



Fotografía 10A: Bioadsorbente modificados con distintas soluciones.



Fotografía 11A: Soluciones de cromo con cada uno de los bioadsorbentes modificados



Fotografía 12A: Soluciones de cromo después del proceso de bioadsorción con las biomazas modificadas y sin modificar.

ANEXO B: MUESTREO Y DETERMINACION DE CROMO DEL EFLUENTE DE CURTIDO

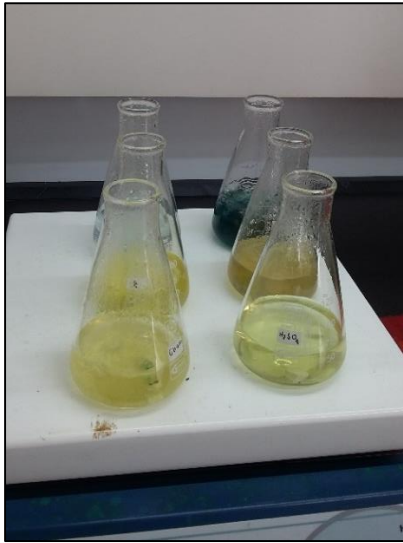


Fotografía 1B: Toma de muestras del efluente del proceso de curtición de pieles



Fotografía 2B: Analisis de cromo total en absorcion atomica de las muestras del efluente de curtido.

ANEXO C: TRABAJO EN EL LABORATORIO



Fotografía 1C: Digestión acida de las muestras para determinación de dosis óptima.



Fotografía 2C: Digestion acida de las muestras para determinación del pH óptimo



Fotografía 3C:Preparacion de las muestras previo a su lectura por absorción atómica.



Fotografía 4C: Muestras después del proceso de adsorción con diferentes dosis de biomasa.



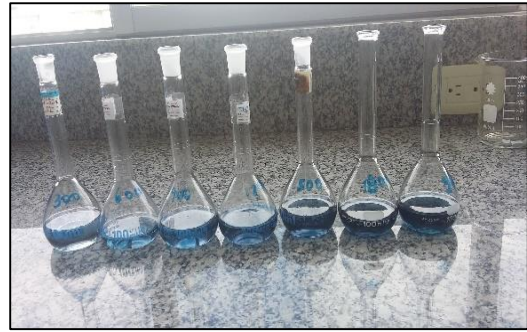
Fotografía 5C: Muestras después del proceso de adsorción con diferentes valores de pH.



Fotografía 6C: Muestras después del proceso de adsorción a diferentes tiempos de contacto.



Fotografía 7C: Soluciones sintéticas de cromo a distintas concentraciones para el estudio de isotermas.



Fotografía 8C: Soluciones sintéticas de cromo a distintas concentraciones previo a su lectura en el equipo de adsorción atómica.



Fotografía 9C: Muestras a distintas concentraciones de cromo después del proceso de adsorción para el estudio de isotermas.

ANEXO D: Toma de muestras de la etapa del curtido de pieles para determinar la concentración de cromo total durante el mes de septiembre y octubre de 2017 y recolección de la biomasa en el mes de septiembre 2017.

DÍA	FECHA	OPERACIÓN	CONCENTRACIÓN DE CROMO TOTAL (mg/L)
Miércoles	27/09/2017	Curtido	1.525,42
Jueves	5/10/2017	Curtido	1.638,93
Miércoles	11/10/2017	Curtido	1.468,55
Jueves	19/10/2010	Curtido	1.541,72
RECOLECCIÓN DE LA BIOMASA (TALLOS DE ROSA)			
DÍA	FECHA	OPERACIÓN	CANTIDAD TALLOS DE ROSAS (Kg)
Viernes	08/09/2017	Post-cosecha	10,00
Viernes	15/09/2010	Post-cosecha	10,00
Viernes	22/09/2010	Post-cosecha	10,00

Realizado por: Ortiz María Belén, 2018

ANEXO E: TABLA 11 DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN AMBIENTAL SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE REFORMA DE 2015

4.2.2.3 Toda descarga al sistema de alcantarillado deberá cumplir, al menos, con los valores establecidos a continuación (ver tabla 11):

TABLA 11. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Aceites y grasas	Sustancias solubles en hexano	mg/l	100
Alkil mercurio		mg/l	No detectable
Acidos o bases que puedan causar contaminación, sustancias explosivas o inflamables.		mg/l	Cero
Aluminio	Al	mg/l	5,0
Arsénico total	As	mg/l	0,1
Bario	Ba	mg/l	5,0
Cadmio	Cd	mg/l	0,02
Carbonatos	CO ₃	mg/l	0,1

Continúa...

TABLA 11. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Caudal máximo		l/s	1.5 veces el Caudal promedio horario del sistema de alcantarillado.

Continúa...

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Cianuro total	CN ⁻	mg/l	1,0
Cobalto total	Co	mg/l	0,5
Cobre	Cu	mg/l	1,0
Cloroformo	Extracto carbón cloroformo (ECC)	mg/l	0,1
Cloro Activo	Cl	mg/l	0,5
Cromo Hexavalente	Cr ⁺⁶	mg/l	0,5
Compuestos fenólicos	Expresado como fenol	mg/l	0,2
Demanda Bioquímica de Oxígeno (5 días)	D.B.O ₅ .	mg/l	250
Demanda Química de Oxígeno	D.Q.O.	mg/l	500
Dicloroetileno	Dicloroetileno	mg/l	1,0
Fósforo Total	P	mg/l	15
Hierro total	Fe	mg/l	25,0
Hidrocarburos Totales de Petróleo	TPH	mg/l	20
Manganeso total	Mn	mg/l	10,0
Materia flotante	Visible		Ausencia
Mercurio (total)	Hg	mg/l	0,01
Níquel	Ni	mg/l	2,0
Nitrógeno Total Kjeldahl	N	mg/l	40
Plata	Ag	mg/l	0,5
Plomo	Pb	mg/l	0,5
Potencial de hidrógeno	pH		5-9
Sólidos Sedimentables		ml/l	20
Sólidos Suspendidos Totales		mg/l	220
Sólidos totales		mg/l	1 600
Selenio	Se	mg/l	0,5

Continúa...

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Sulfatos	SO ₄ ⁼	mg/l	400
Sulfuros	S	mg/l	1,0

Continúa...

TABLA 11. Límites de descarga al sistema de alcantarillado público

Parámetros	Expresado como	Unidad	Límite máximo permisible
Temperatura	°C		< 40
Tensoactivos	Sustancias activas al azul de metileno	mg/l	2,0
Tricloroetileno	Tricloroetileno	mg/l	1,0
Tetracloruro de carbono	Tetracloruro de carbono	mg/l	1,0
Sulfuro de carbono	Sulfuro de carbono	mg/l	1,0
Compuestos organoclorados (totales)	Concentración de organoclorados totales.	mg/l	0,05
Organofosforados y carbamatos (totales)	Concentración de organofosforados y carbamatos totales.	mg/l	0,1
Vanadio	V	mg/l	5,0
Zinc	Zn	mg/l	10