

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

PROGRAMA DE DOCTORADO

**DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE**



TESIS

**BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA
BIOMASA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTO (*Globulus labill*)**

PRESENTADA POR:

NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2017

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

PROGRAMA DE DOCTORADO

DOCTORADO EN CIENCIA TECNOLOGIA Y MEDIO AMBIENTE

TESIS

**BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA
BIOMASA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTO (*Globulus labill*)**

PRESENTADA POR:

NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA TECNOLOGIA Y MEDIO AMBIENTE

APROBADA POR EL SIGUIENTE JURADO:

PRESIDENTE



Dr. FRANCISCO ALBARRACÍN HERRERA

PRIMER MIEMBRO



Ph.D. SABINO ATENCIO LIMACHI

SEGUNDO MIEMBRO

Dr. CRISTÓBAL RUFINO YAPUCHURA SAICO

ASESOR DE TESIS



Dra. MYRIAM EUGENIA PACHECO TANAKA

Puno, 29 de diciembre de 2017

ÁREA: Ciencia, tecnología y medio ambiente.

DEDICATORIA

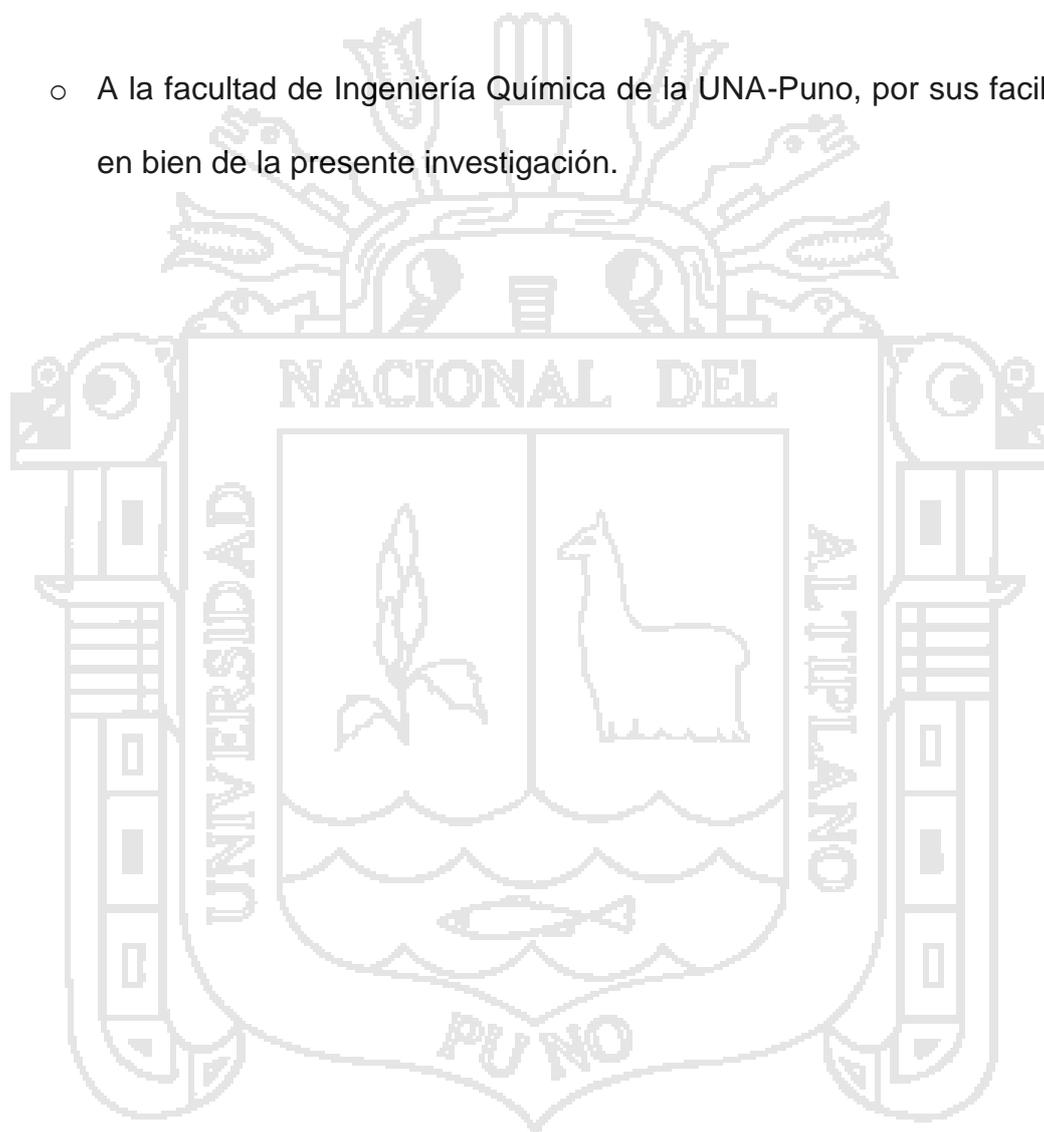
A mis Padres,

Mariano y Paulina quienes me enseñaron a tener interés y amor por el medio ambiente y cuidado del agua que es vida.



AGRADECIMIENTOS

- A mis señores Miembros del Jurado de Tesis, por dedicar su tiempo, sus conocimientos y comentarios para lograr el presente trabajo de investigación.
- A la facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno, por sus facilidades en bien de la presente investigación.



INDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE GENERAL	iii
INDICE DE CUADROS	viii
INDICE DE FIGURAS	xii
INDICE DE ANEXOS	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	
PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2. JUSTIFICACIÓN.	6
1.2.1. Justificación técnica.	7
1.2.2. Justificación Económica	8
1.2.3. Justificación Ambiental	9
1.2.4. Justificación Social	10
1.3 OBJETIVOS	10
1.3.1. Objetivo General	10
1.3.2. Objetivos Específicos	10
1.4 HIPÓTESIS	11
1.4.1. Hipótesis General	11
1.4.2. Hipótesis Específicas	11

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES.	13
2.2. MARCO REFERENCIAL	18
2.2.1 Biopolímeros	18
2.2.2 Cromo	19
2.2.3 Legislación	22
2.2.4 Tratamiento de metales pesados en efluentes líquidos industriales	23
2.2.5 Adsorción	26
2.2.6 mecanismos de adsorción	26
2.3 MARCO CONCEPTUAL	27
2.3.1. Tecnología no convencional de biosorción	27
2.3.2. Bioadsorción	29
2.3.3. Mecanismos de bioadsorción	29
2.3.4. Biosorbente de la materia residual de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	32
2.3.5. Relaciones de equilibrio	32
2.4. FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN	35
2.4.1. Efecto de la temperatura	35
2.4.2. Tiempo de equilibrio o de residencia del proceso	36
2.4.3. Efecto del pH	36
2.4.4. Efecto del medio iónico	37
2.4.5. Efecto de la concentración inicial del soluto	38
2.4.6. Carga del ión	38
2.4.7. Grupos de radicales químicos en el proceso de biosorción	38

2.4.8. Espectroscopia de Absorción en el infrarrojo - IR	39
2.5. TIPOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN	41
2.5.1. Adsorción intermitente batch (tanque agitado)	41
2.5.2. Adsorción en columna de lecho fijo	43
CAPÍTULO III	
METODOLOGÍA	
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE EUCALIPTO (<i>Globulus labill</i>).	45
3.2. OBTENCIÓN DE LA BIOMASA (BE) DE HOJAS DE EUCALIPTO (<i>Globulus labill</i>).	46
3.3. PROCESAMIENTO DEL BIOSORBENTE (BSE) DE HOJAS DE EUCALIPTO (<i>Globulus labill</i>)	46
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA (BE)	48
3.4.1. Cenizas	49
3.4.2. Fibra	49
3.4.3. Densidad aparente	50
3.4.4. Grado de hinchamiento	50
3.4.5. pH de la (BE)	51
3.4.6. Lignina y Celulosa	51
3.4.7 Grupos funcionales activos	51
3.5. CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE (BSE)	52
3.5.1. pH del biosorbente (BSE)	52
3.5.2. Grupos funcionales activos del biosorbente (BSE)	53
3.6. DETERMINACIÓN DEL CROMO Cr (VI)	54
3.7. PROCESO DISCONTINUO BATCH PARA BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI)	56
3.7.1. Biosorción de cromo Cr (VI)	57

3.7.2. Influencia de la masa del biosorbente en remoción del Cr (VI)	58
3.7.3. Influencia del pH en la remoción del Cr (VI) por biosorción	58
3.7.4. Influencia del tiempo de equilibrio en la biosorción de Cr (VI)	58
3.7.5. Influencia de la temperatura en la biosorción de Cr (VI)	59
3.7.6. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)	59
3.8. AJUSTE AL MODELO DE EQUILIBRIO	61
3.8.1. Ajuste al modelo de equilibrio del proceso de adsorción	64
3.8.2. Obtención de parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir	65
3.9. MODELO CINÉTICO DE LA BIOSORCIÓN	65
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS Y DISCUSIONES	
4.1. OBTENCIÓN DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (BE)	68
4.1.1. Caracterización de la biomasa lignocelulosica (BE)	69
4.1.2. Grupos funcionales activos en la biomasa lignocelulosica (BE)	73
4.2. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE (BSE)	76
4.2.1. Activación química de la biomasa (BE)	77
4.2.2. Grupos Funcionales Activos en el biosorbente (BSE)	78
4.2.3. Densidad aparente del biosorbente (BSE)	81
4.2.4. Grado de hinchamiento	82
4.3. ADSORCION DE CROMO Cr (VI) EN PROCESO DISCONTINUO BATCH	83
4.3.1. Adsorción a diferentes concentraciones	83
4.3.2. Influencia del pH	85
4.3.3. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)	89

4.3.4. Influencia de la cantidad del biosorbente (BSE)	90
4.3.5. Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para la remoción de Cr (VI)	92
4.3.6. Evaluación de agua residual industrial contaminada con cromo Cr (VI)	95
4.4. ESTUDIO CINÉTICO PARA PROCESO DE BIOSORCIÓN DEL Cr (VI)	96
4.4.1. Cinética de Biosorción de Cr (VI): influencia del pH	97
4.4.2 Cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	100
4.4.3. Cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	102
4.4.4. Cinetica de Pseudo Primer Orden para biosorción de Cr (VI).	105
4.4.4. Cinética de pseudo segundo orden	112
4.4.5. Cinética de segundo orden	120
4.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA DE BIOSORCION DE Cr (VI) POR EL BIOSORBENTE BSE.	124
4.5.1. Energía de activación (Eo) en la cinética de pseudo segundo orden y la influencia de la temperatura	128
4.5.2. Ajuste a un modelo de equilibrio para biosorcion de cromo Cr (VI)	130
4.5.3. PARAMETRO TERMODINAMICO DE ENERGIA LIBRE ΔG A PARTIR DEL MODELO DE LANGMUIR	139
CONCLUSIONES	141
RECOMENDACIONES	143
BIBLIOGRAFÍA	144
ANEXOS	153

INDICE DE CUADROS

	Pág.
1. Capacidades máximas de sorción de metales pesados (mg/g) por algunos biosorbentes	31
2. Frecuencias de absorción de radiación infra roja de grupos orgánicos	40
3. Matriz para proceso de biosorción discontinuo batch a diferentes pesos del biosorbente (BSE)	60
4. Rendimiento por tamizado de la biomasa (BE) por tamaño de particulas	70
5. Determinacion de cenizas de la biomasa (BE)	71
6. Determinacion de fibra de la biomasa (BE)	72
7. Densidad aparente de la biomasa lignocelulósica (BE)	72
8. Resultados de lignina y celulosa en la biomasa lignocelulósica (BE)	73
9. Densidad aparente del biosorbente (BSE)	82
10. Grado de hinchamiento del biosorbente (BSE)	82
11. Isoterma de adsorcion batch por el biosorbente BSE a diferentes concentraciones de Cr (VI)	83
12. Influencia del pH en la biosorcion de Cr (VI) en soluciones acuosas	87
13. Influencia del tamaño de particula del biosorbente (BSE) para la biosorcion de Cr (VI)	89
14. Influencia de la de la cantidad del biosorbente (BSE) para la adsorcion de Cr (VI)	91
15. Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)	93
16. Cinetica de biosorcion de Cr (VI): influencia del pH	97
17. Análisis de varianza para (Y) en la cinetica de bisorcion de Cr (VI): influencia del pH	98
18. Optimizacion de respuesta para (Y) en la cinetica de bisorcion de Cr (VI): influencia pH	99

19. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad de biosorbente (W)	100
20. Análisis de varianza para YT de la cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	101
21. Optimización de respuesta para YT de la cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	102
22. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	103
23. Análisis de varianza para YT - cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	104
24. Optimización de respuesta para YT - cinética de biosorción de Cr (VI) influencia de la temperatura	104
25. Cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH	106
26. Análisis de varianza del Ln (YE-YT), - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH	106
27. Cinética de pseudo primer orden influencia del pH: regresión y correlación	107
28. Cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	108
29. Análisis de varianza del Ln (YE-YT), - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	108
30. Optimización de respuesta para Ln (YE-YT) - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	109
31. Cinética de pseudo primer orden influencia de la cantidad del biosorbente (W): regresión y correlación	110
32. Cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	110
33. Análisis de varianza del Ln (YE-YT); - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	111

34. Optimización de respuesta de la CF para cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	111
35. Cinética de pseudo primer orden influencia la temperatura: regresión y correlación	112
36. Cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH	114
37. Análisis de varianza para YT - cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH	114
38. Respuesta para YT de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH	115
39. Cinética de pseudo segundo orden influencia del pH: regresión y correlación	115
40. Cinética de pseudo segundo orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la concentración de biosorbente (W)	116
41. Análisis de varianza para YT - cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	116
42. Optimización para YT de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	117
43. Cinética de pseudo segundo orden influencia la cantidad del biosorbente (W): regresión y correlación	118
44. Cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura (T °C)	118
45. Análisis de varianza para yt de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	119
46. Optimización de respuesta para para YT de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	120
47. Cinética de pseudo segundo orden influencia de la temperatura: regresión y correlación	120
48. Cinética de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de pH	121

49. Cinetica de segundo orden influencia del pH: regresión y correlación	122
50. Cinetica de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	122
51. Cinetica de segundo orden influencia de la cantidad de biosorbente (W): regresión y correlación	123
52. Cinetica de segundo orden para biosorción de Cr (VI) influencia de la temperatura (T °C)	123
53. Cinetica de segundo orden influencia de la temperatura: regresión y correlación	124
54. Modelo cinetico para analisis de la influencia del pH en la biosorción de Cr (VI)	124
55. Modelo cinetico para analisis de la influencia de la cantidad de biosorbente (W) en la biosorción de Cr (VI)	126
56. Modelo cinetico para analisis de la influencia de la temperatura (T) para biosorción de Cr (VI)	127
57. Energia de activacion (EO) en la cinetica de pseudo segundo orden para temperaturas (T)	129
58. Resultados del proceso de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI)	131
59. Valores para el modelo de la isoterma de freundlich	134
60. Capacidad maxima de biosorción (YM) Y finidad sorbente-sorbato (B) para biosorción de Cr (VI)	137
61. Capacidad maxima de biosorción (YM) de Cr (VI) empleando distintos materiales sorbentes	137

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Método de la línea base para la determinación de la absorbancia	41
2. Proceso de adsorción en lecho fijo	44
3. Diagrama de flujo del proceso de obtención del biosorbente (BSE) de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	48
4. Espectro de grupos funcionales activos de la biomasa (BE) de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>) – sin activación química.	52
5. Espectro de grupos funcionales activos de la biomasa (BE) de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>) – con activación química	54
6. Desarrollo de color en diferentes concentraciones de cromo Cr (VI) para curva estándar y análisis por espectrofotometría	55
7. Curva estándar para evaluar concentraciones de cromo Cr (VI) por espectrofotometría	56
8. Balance de materia en la obtención de la biomasa lignocelulósica (BE) de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	69
9. Espectro infrarrojo (IR) de la biomasa (BE) de las hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>) sin activar	74
10. Balance de materia en la obtención del biosorbente (BSE) de hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	78
11. Espectro infrarrojo (IR) del biosorbente (BSE) de las hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>) activado	79
12. Isoterma de adsorción batch por el biosorbente BSE a diferentes concentraciones de Cr (VI)	85
13. Influencia del pH en la biosorción de Cr (VI) en soluciones acuosas	88
14. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para la biosorción de Cr (VI)	90
15. Influencia de la cantidad del biosorbente (BSE) en la adsorción del Cr (VI)	92
16. Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)	94

17. Cinética para biosorción de Cr (VI), influencia del pH	98
18. Superficie de respuesta para (Y) en la cinética de biosorción de Cr (VI): influencia pH	99
19. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	101
20. Superficie de respuesta para YT - cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	101
21. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	103
22. Superficie de respuesta para YT - cinética de biosorción de Cr (VI) influencia de la temperatura	104
23. Superficie de respuesta para Ln (YE-YT), - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH	107
24. Superficie de respuesta del Ln (YE-YT), - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	109
25. Superficie de respuesta del Ln (YE-YT); para la cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	111
26. Superficie de respuesta para YT - cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH	115
27. Análisis de varianza para YT de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)	117
28. Optimización de respuesta para YT De la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura	119
29. Energía de activación (EO) en la cinética de pseudo segundo orden para temperaturas (T)	129
30. Proceso de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI)	132
31. Modelo de Freundlich para equilibrio de biosorción de Cr (VI)	134
32. Modelo de Langmuir para equilibrio de biosorción de Cr (VI)	136
33. Parámetro de equilibrio RL de Langmuir para biosorción de Cr (VI)	139

INDICE DE ANEXOS

	Pág.
1. Certificados de determinación espectral de IR de la biomasa lignocelulósica (BL) de hojas residuales de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	154
2. Certificados de determinación espectral de IR del biosorbente activado (BSE) de hojas residuales de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	156
3. Certificados de control de calidad de la adsorción de Cr (VI) por el biosorbente BSE	158
4. pH, tamaño de partícula, cantidad del biosorbente (BS) y tiempo de contacto para adsorción de cromo Cr (VI)	159
5. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia del pH, temperatura y cantidad del biosorbente	161
6. Valores máximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas, a los sistemas de alcantarillado sanitario	164
7. Decreto supremo 010-2010 MINAM límites máximos permisibles para descarga de efluentes líquidos de actividad minero-metalúrgicas	171

RESUMEN

El uso del agua en procesos industriales, sus efluentes provocan perturbaciones con efectos nocivos al medio ambiente y a la salud pública, pudiendo alcanzar niveles tóxicos, en los seres humanos y de animales. Estas aguas residuales muchas veces son contaminadas por metales pesados caso del cromo Cr (VI), altamente soluble, móvil en el agua, tóxico, mutagénica y carcinogénica, comprometidos por asimilación en la cadena trófica de los seres vivos. En el presente trabajo, para remoción del Cr (VI) como alternativa se preparó material biosorbente (BE) de hojas residuales del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), con activación ácida para su modificación químico molecular (BSE) identificándose por análisis de IR varios grupos funcionales presentes en la (BE) y en él (BSE) con cambios de intensidad (%T) de vibración espectral de átomos de hidrogeno, carbono y de enlaces de grupos funcionales responsables para adsorber el Cr (VI). La capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas se realizó con control a pH 3, sorbente 3g. L⁻¹, a 25°C y agitación de equilibrio por 30 minutos a 200 rpm, en proceso discontinuo batch. Con este proceso se evaluó muestras de agua residual de curtiembre, obteniéndose un 90,88 % de adsorción de Cr (VI) por el biosorbente (BSE) que corresponde a la Cinética de Pseudo Segundo Orden y al Modelo de Isotherma de Freundlich de mejor ajuste de adsorción y energía libre ΔG de -9,29 kJ. (mol)⁻¹ de espontanea biosorción. La investigación es aplicable a remoción de Cr (VI) en efluentes de aguas residuales de industria de curtiembre con niveles de Cr (VI) mayores a 2,3 mg. L⁻¹, efluentes descargados directamente a la red de alcantarillado y a fuentes receptoras naturales controladas, por normas nacionales legales de valores máximos permisibles (VMP), DS. 010-2010-MINAM y valores máximos admisibles (VMA), DS.02-2009-Vivienda. Se propone utilizar el residuo de hojas de deshecho del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales.

Palabras clave. Biosorbente, Cromo Cr (VI), Hojas de Eucalipto, Isothermas y Proceso discontinuo Batch.

ABSTRACT

The use of water in industrial processes, its effluents cause disturbances with harmful effects on the environment and public health, being able to reach toxic levels, in humans and animals. These wastewater are often contaminated by heavy metals such as chromium Cr (VI), highly soluble and mobile in water, toxic, mutagenic and carcinogenic, compromised by assimilation into the trophic chain of living beings. In the present work, for the removal of Cr (VI), biomass material (BE) from residual leaves of the eucalipto tree (*Globulus labill*) was prepared and modified with acid activation for molecular chemical modification to obtain biosorbent (BSE), identifying by IR analyzes the functional groups present in the (BE) and in the (BSE) with changes of intensity (% T) of spectral vibration of atoms of hydrogen, carbon and of functional group bonds responsible for adsorbing Cr (VI). Cr (VI) biosorption capacity of aqueous solutions were performed with control at pH: 3, sorbent: 3g. L⁻¹, at: 25 °C and equilibrium stirring for: 30 minutes at 200 rpm, in a batch discontinuous process. With this process, residual water samples from a tannery were evaluated, obtaining a 90.88% of Cr (VI) adsorption by the biosorbent (BSE) corresponding to the Pseudo Second Order Kinetics and the Freundlich Isotherm Model of better adsorption adjustment and with free energy $\Delta G - 9.29 \text{ kJ (mol)}^{-1}$ of spontaneous biosorption. This research is applicable to the removal of Cr (VI) in wastewater effluents from the tannery industry that present Cr (VI) levels above 2.3 mg. L⁻¹, effluents discharged directly to the sewerage system and to natural sources of supply, concentrations regulated by legal standards of maximum permissible values (VMP), DS.010-2010-MINAM and maximum admissible values (VMA), DS.02-2009-Vivienda. It is proposed to use the residue of the waste leaves of the eucalipto tree (*Globulus labill*), for the removal of Cr (VI) from waste water.

Keywords. Biosorbent, Cr (VI) chromium, eucalipto, leaves, Isotherms, Batch and discontinuous process

INTRODUCCIÓN

En la industria el uso de diferentes compuestos del cromo son contaminantes ambientales presente en el efluente de sus aguas residuales; metal utilizado en distintos procesos manufactureras, como en curtiembre, en el que el cromo Cr (VI) es el más utilizado en forma de cromato CrO_4^{2-} o como dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, fácilmente asimilable en la cadena trófica de los seres vivos; demostrándose ser móvil y tóxico en el agua, mutagénica y carcinogénica (Stanin, F.T., 2005)(Guertin, 2004)

En efluentes de aguas residuales de curtiembre el Cr (VI) puede ser removido por tecnologías convencionales, por reducción, precipitación química, ósmosis inversa, intercambio iónico, por adsorción; métodos costosos y como alternativa se tiene el proceso de biosorción. (Gardea-Torresdey, De La Rosa, & Peralta. Vide, 2004). La biosorción, es la tecnología utilizada en la remoción de metales presentes en soluciones acuosas, por la unión pasiva del metal con la biomasa no viva (Sala., *et al* , 2010), método económicamente viable por utilizar material orgánico residual, como los sub-productos agrícolas, residuos de árboles, etc. Es de interés el uso de hojas de deshecho del árbol de eucalipto (*Globulus labill*) para biosorción de Cr (VI), con evaluación de parámetros físico-químicos de pH, concentración del biosorbente-soluto, tiempo y temperatura de tratamiento con agitación, por proceso discontinuo batch y evaluación del isoterma de mejor ajuste de adsorción para determinar el orden de cinética de biosorción en el proceso.

Se investigó la capacidad de biosorción de cromo Cr (VI), en soluciones acuosas y de efluentes industriales de curtiembre, empleando como

biosorbente hojas de deshecho del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), con activación en medio ácido.



CAPÍTULO I

PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El desarrollo tecnológico e industrial, cada vez tiene mayor uso del recurso agua en procesos de producción, cuyos efluentes son evacuados como aguas residuales del proceso productivo y descargados a fuentes receptoras de cursos naturales sin el debido tratamiento, provocando perturbaciones en los ciclos biológicos, físicos y químicos, originando efectos nocivos al medio ambiente y a la salud pública (Cañizares-Villanueva, 2000); en muchos casos estas aguas residuales tienen presencia de metales pesados que son no biodegradables y tóxicas capaces de causar graves daños a los seres vivos, permaneciendo mucho tiempo en el entorno acuático, acumulándose en la cadena trófica de los seres vivos, por lo que es necesario evitar su incorporación al entorno a través de vertidos acuáticos contaminados.

En los ecosistemas acuáticos y terrestres existe la capacidad de asimilar iones metálicos como aporte natural, ya que muchos de ellos son necesarios para el desarrollo de los seres vivos, elementos como el cromo, manganeso, cobalto, cobre, zinc, molibdeno, vanadio, hierro y otros metales que participan

en una serie de funciones catalíticas en los seres vivos, a concentraciones muy bajas o a niveles de trazas; equilibrio que se ha visto afectado por actividades antropogénicas, incrementándose considerablemente el aporte de iones metálicos al medio acuático natural, con uso del agua para diversas actividades e importantes en la demanda industrial y agrícola, cuyos efluentes de aguas residuales muchas veces son contaminadas por metales pesados, caso del cromo, proveniente en aguas residuales industriales, de curtiembre, textiles, tintorería, de procesos minero metalúrgicos, del uso de fertilizantes y pesticidas, etc.(Vílchez Vargas, 2005). Muchas de estas industrias no cumplen con las Normas de control de los Estándares Nacionales de calidad del agua DS. N°021-2009-Vivienda, para descargas de aguas residuales no domesticas en el sistema de alcantarillado sanitario; con Valores Máximos Admisibles (VMA) para el Cromo Cr (VI) de 0,5 mg/L y para descarga de efluentes líquidos de Actividad Minero-Metalúrgico, DS. N°010-2010-MINAM con límite máximo permisible (LMP), para el Cromo (VI) de 0,1 mg/L.

La inexistencia de vías naturales para la eliminación de metales pesados en efluentes de aguas residuales industriales, hace que se acumulen en el medio natural comprometiendo su asimilación en la cadena trófica y alcanzar niveles tóxicos con graves implicaciones en la salud de los seres humanos y de animales, caso del cromo Cr (VI), contaminante no biodegradable, altamente soluble en agua, móvil en medio acuoso, toxico, mutagénico y carcinogénico (Jacobs & Testa, 2005), el cromo Cr (VI) y Cr (III) son utilizados en diferentes procesos industriales; en el que el Cr (III) es menos soluble y menos móvil en el agua, 100 veces menos tóxica, 1 000 veces menos mutagénico que el cromo Cr (VI); por otra parte el cromo a bajas concentraciones de elemento traza, es

esencial necesario para el metabolismo de la glucosa, de lípidos y para la transformación de aminoácidos (Chen, Lie, Wang, & Wu, 2002), cabe indicar que el cromo Cr (VI) y Cr (III) generalmente no son removidos en los sistemas de efluentes de aguas residuales, problema latente que conduce a la necesidad de desarrollar tecnologías eficientes para la remoción del cromo y de otros metales pesados. La biosorción es una tecnología potencial no convencional para la remoción de metales pesados de aguas contaminadas, en el que se utiliza la biomasa de diferentes vegetales; demostrando ser eficientes y ventajosas, debido a que no se producen residuos tóxicos y la adsorción de metales ionizados en el agua se realizan con bajas concentraciones del biosorbente, de bajo costo económico (Gardea-Torresdey *et al.*, 2004).

En la región sur del Perú se tiene la tala de bosques de eucalipto, actividad en el que las hojas del eucalipto genera desechos de residuos sólidos que causan problemas ecológicos y en forma adecuada e indirecta pueden ser aprovechados para su posterior re-uso como agente de adsorción y remoción de metales pesados contaminantes en medios acuosos. El problema planteado requiere de investigaciones dirigidas hacia el uso de tecnologías actualizadas y adecuadas, siendo una alternativa prometedora la bioadsorción de metales pesados desde aguas residuales por el residuo de biomasa de hojas del árbol de eucalipto.

La investigación de la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas, por la biomasa preparada como biosorbente de las hojas residuales de deshecho del eucalipto (*glóbulos Labill*); permitió determinar la capacidad de adsorción del Cr (VI) con control de pH, cantidad de biosorbente, temperatura y tiempo óptimo

de reacción; cuantificando la afinidad cromo-biosorbente (sorbente-sorbato), la cinética de adsorción de cromo Cr (VI) en soluciones acuosas y en aguas residuales industriales de curtiembre, proceso en lecho intermitente batch.

1.2. JUSTIFICACIÓN.

El desarrollo industrial trae consecuencias de contaminación ecológica para el medio ambiente debido a la evacuación de aguas residuales a fuentes receptores naturales; problema que requiere desarrollar trabajos de investigación acordes a avances tecnológicos actualizados y adecuados a las necesidades que presentan como opción el uso de materiales biosorbentes; alternativa justificable por tener antecedentes favorables en el tratamiento de aguas residuales contaminadas por iones de metales; con el objetivo de obtener agua libre de metales contaminantes para su posterior uso sin efectos comprometedores para la salud del consumidor.

La biosorción es una tecnología adecuada para la remoción de metales pesados por la unión pasiva a la biomasa no viva, en soluciones acuosas (Sala *et al.*, 2010). Este proceso es viable porque utiliza materiales de residuos sólidos de procesos industriales o sub-productos agrícolas, que vienen a ser sorbentes naturales de bajo costo para la remoción de cromo (Miretzky & Cirelli, 2010); de estas referencias el trabajo de investigación busca contribuir a la remoción del metal cromo Cr (VI) contenido en aguas residuales de industrias de curtiembre por proceso de biosorción, aprovechando residuos de deshecho orgánico de las hojas del árbol de eucalipto para su posterior procesamiento y transformación en biosorbente.

1.2.1. Justificación técnica.

El proceso de biosorción desarrollado es un sistema adecuado para la remoción de cromo Cr (VI) de aguas residuales industriales de curtiembre, proceso que permite cumplir con las normas nacionales legales permisibles para emisión del contenido del metal cromo en efluentes de aguas residuales industriales.

Este proceso utiliza y proporciona darle un segundo uso a los residuos de deshecho de las hojas del árbol de eucalipto (de gran disponibilidad en la región sur del Perú) como biosorbente de Cr (VI) en efluentes de aguas residuales industriales de curtiembre. Del estudio de otros biosorbentes se ha demostrado la capacidades de adsorción semejantes a los adsorbentes convencionales sintéticos como son: El carbón activado, zeolitas y resinas etc., además este recurso residual de deshecho de las hojas del árbol de eucalipto se reutiliza como materia residual procesado.

La mayoría de los procesos industriales en los que se utiliza adsorción, para purificar caudales de líquidos residuales, se llevan a cabo con biosorbentes en proceso intermitente batch, en el cual el parámetro tiempo y concentración del biosorbente a evaluarse es de vital importancia para determinar su escalamiento a nivel de planta piloto e industrial.

En muchas industrias se utilizan grandes cantidades de sales de cromo Cr (VI), dentro de estas se tiene la industria de curtiembre de

pieles, textilera y tintorería, que crea la necesidad de minimizar la concentración de este metal en sus efluentes de aguas residuales.

El presente trabajo de investigación desarrolló la optimización del proceso de equilibrio de adsorción de Cr (VI) de aguas residuales industriales de curtiembre, utilizando biosorbente residual de deshecho de las hojas del árbol de eucalipto y de esta manera cumplir con las normas Nacionales legales vigentes DS. N°021-2009-Vivienda, con Valores Máximos Admisibles (VMA) de concentración permisible de Cromo de 0.5 mg/L en las descargas de aguas residuales no domesticas en el sistema del alcantarillado sanitario

1.2.2. Justificación Económica

Las técnicas convencionales como la precipitación, intercambio iónico con resinas y técnicas electrolíticas, para la remoción de metales desde soluciones acuosas son de alto costo (Bellú, *et al.*, 2010); además el producto final es un lodo con altas concentraciones en metales pesados que dificulta su eliminación (Atkinson, Bux, & Kasan, 1998). La adsorción por desechos residuales orgánicos procesados para tal fin, es un método utilizado como tratamiento final para alcanzar la remoción de bajas concentraciones de metales pesados presentes en soluciones, cuyos costos de adquisición son bajos y no limitan su utilización a gran escala. Por lo tanto, es darle un valor agregado a la materia residual procesado, caso de las hojas del árbol de eucalipto, cuyos costos relativamente tienden a ser muy bajos, recurso de abundante disponibilidad y renovable en periodos cortos, por lo tanto, su uso en el

proceso de bioadsorción de cromo Cr (VI) constituye una tecnología alterna de bajo costo económico.

1.2.3. Justificación Ambiental

El programa XXI aprobado durante la Cumbre de la Tierra en 1992, enfatiza que la mejor forma de abordar el problema de contaminación ambiental consiste en dar un enfoque preventivo orientado a la modificación de estilos de vida y de modalidades de producción y de consumo. Se requieren planes para reducir al mínimo el volumen de desechos y velar por la reutilización, el reciclaje, la recolección y la eliminación de estos residuos en condiciones seguras.

En el Perú la Ley General de Residuos Sólidos (Ley 27314) enmarcado a los principios establecidos por el Código del Medio Ambiente destaca fomentar el reaprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos como adsorbentes para su uso en la solución de problemas ambientales en cauces de aguas contaminadas, lo que viene dando lugar a investigaciones del empleo de diversos residuos agroindustriales procesados como biosorbentes (Higuera, 2000).

Por otro lado, la investigación propuesta contribuye a mitigar los impactos ambientales en la contaminación de aguas residuales industriales por desechos de metales pesados utilizando el proceso de biosorción para remoción de metales pesados caso del cromo desde aguas residuales industriales de curtiembre, proponiéndose como una tecnología limpia en el que se utiliza material orgánico residuales de las hojas del árbol de eucalipto.

1.2.4. Justificación Social

Se justifica socialmente, porque contribuirá a la disminución en la posible generación de enfermedades que pueden afectar a la población, debido al uso y consumo de aguas con contenido cromo Cr (VI) que es altamente soluble y móvil en el agua, toxico, mutagénica, carcinogénica (Jacobs & Testa, 2005), agente oxidante fuerte capaz de absorberse a través de la piel; los cuales dependen de la concentración de cromo y su pH que afectan la toxicidad y la biodisponibilidad (Singanan, Abebaw, & Singanan, 2007)

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la capacidad de adsorción de Cr (VI) de soluciones acuosas diluidas y de aguas residuales industriales, utilizando materia residual activada de hojas del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), por el método de adsorción en sistemas de lecho discontinuo batch.

1.3.2. Objetivos Específicos

- a. Preparar material biosorbente (BS) para adsorción de Cr (VI), a partir de la materia residual de hojas del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), con tratamiento de activación en medio ácido, para su modificación químico molecular (BSE) e identificar su caracterización físico químico.
- b. Determinar la capacidad de adsorción de Cr (VI) de soluciones acuosas diluidas por el biosorbente (BSE) con control de variables de: efecto del pH, concentración inicial del soluto-sorbente, efecto de la

temperatura y tiempo de equilibrio en proceso discontinuo batch con agitación.

c. Determinar la capacidad de adsorción de Cr (VI) por el biosorbente (BSE), la cinética de equilibrio y el isoterma de mejor ajuste de adsorción en proceso discontinuo batch.

1.4 HIPÓTESIS

1.4.1. Hipótesis General

Se adsorbe Cr (VI) de soluciones diluidas y de aguas residuales industriales de curtiembre por el método de adsorción en sistemas discontinuo batch, utilizando materia residual activada de las hojas del árbol de eucalipto (*Globulus labill*).

1.4.2. Hipótesis Específicas

- a) El procesamiento en medio ácido de la materia residual de hojas del árbol de eucalipto (*Globulos labill*), acondiciona su modificación química molecular y sus propiedades adsorbentes selectivas para el Cr (VI) de soluciones diluidas y aguas residuales industriales.
- b) La optimización de la capacidad de adsorción de Cr (VI) de soluciones diluidas por el material biosorbente (BS) se desarrolla en procesos dinámicos controlando las variables de: Tiempo de equilibrio, efecto del pH, efecto de la concentración inicial soluto-sorbente y efecto de la temperatura, evaluados en proceso discontinuo batch con agitación.

c) La cinética de equilibrio y el isoterma de mejor ajuste de adsorción, en proceso discontinuo batch, expresa la capacidad de adsorción de Cr (VI) por el biosorbente (BSL) desarrollado.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES.

Lankford & Eckenfelder, (1990), indican que la toxicidad de las sales de cromo varía en la vida acuática ampliamente con las especies, temperatura, pH, valencia del cromo y los efectos sinérgicos y antagonistas. Es conocido que el cromo a altas concentraciones se acumula en los peces, debido a la disponibilidad del metal en las aguas superficiales y pueden dañar las agallas de los peces que nadan cerca del punto de vertido. La toxicidad de las sales de cromo también inhibe el crecimiento de las algas.

Shukla y Sakhardande, (1991), llevaron a cabo estudios sobre la adsorción de diferentes cationes metálicos (Fe, Pb, Hg, Cr y Cd) sobre materiales celulósicos como fibras de algodón, pulpa de bambú blanqueada, fibra de yute, aserrín, pieles de almendras, comprobándose niveles de bioadsorción de hasta 96% en algunos casos. (Shukla & Sakhardande, 1991)

Hodnett., *et al.* (1995), propone un método redox-adsorción, de cuatro etapas para tratar efluentes de tenerías, las que descargan alrededor de 8000 mg/L de cromo. La etapa (1) de este método comprende la oxidación de Cr (III)

a Cr (VI) usando persulfato de sodio; el efluente líquido pasa luego a través de una resma Amberlite de intercambio catiónico donde el Na^+ del efluente es completamente removido; etapa (2) el Cr(VI) de la forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pasa inalterado a través de la resma; en la etapa (3) es reducido por el metanol a Cr^{+3} el cual es removido por una segunda resma de intercambio iónico conocido como etapa (4). En este proceso en el efluente final aparecen sulfatos formiatos y aniones, por lo que no se requeriría de nuevos métodos de tratamiento de efluentes. Concluyen que este método puede ser usado para cualquier nivel de cromo, en un tratamiento primario, secundario o terciario (Hodnett, Da Silva, Da Rocha, & Senna, 1995)

Dambies., *et al.*, (2001) logró reducir cerca del 55% de Cr (VI) a Cr (III) en quitosan. Informó también que los iones Cr (III) cargados positivamente se unen por interacción electrostática con la carga negativa de la superficie de quitosan, a través de ligandos carboxílicos.

Díaz, C., *et al.* (2013), en el estudio de la biosorción de cromo (VI) con quitosano cuaternario reticulado (QC2) para bioremediación de aguas contaminadas, indican que los parámetros en la capacidad de adsorción del ion Cr (VI) son de interés el pH, masa del adsorbente, concentración del ion, cinética de la adsorción y la fuerza iónica. Los resultados se han analizado usando los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich y los parámetros calculados da una alta afinidad adsorbente/adsorbato para el QC2 con una máxima adsorción de $208,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ elucidando el potencial y uso de este adsorbente para la remoción del Cr (VI) en soluciones acuosas, mediante una cinética de pseudo segundo orden con una constante de velocidad de $0,289 \text{ g mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. La desorción es eficiente en una mezcla de NaCl/NaOH (1,0 M), con

el 99,78 % de remoción a pH 4,5. Altas concentraciones de fuerza iónica afectan la capacidad de adsorción del Cr (VI).

El estudio realizado por Arriagada., *et al*, (2000), de la retención de Cr (VI) en carbones activados de origen lignocelulósico obtenidos en laboratorio y comparado su comportamiento con el de un carbón activado comercial. Los carbones se prepararon a partir de astillas de eucalipto (*Globulos labill*) y de huesos de melocotón por pirolisis y activación física con vapor de agua. Se observaron diferencias tanto en la velocidad de retención de Cr (VI) como en la capacidad de retención en estos dos tipos de carbones activados y ellos se comparan favorablemente con el carbón activado comercial usado como referencia. También se encuentra que la velocidad y capacidad de retención dependen del nivel de activación, siendo estas más altas, en carbones que se han activado en mayor grado.

Reddad., *et al*, (2003). Menciona que la remoción de Cr (III) y Cr (VI) de soluciones acuosas usando residuos de caña de azúcar; el Cr (VI) fue eliminado por mecanismo de reducción, con aparición de iones Cr (III); siendo los grupos carboxílicos los sitios de reducción de Cr (VI) y los iones Cr (III) son adsorbidos por un mecanismo de intercambio iónico con Ca^{+2} , neutralizando los grupos carboxílicos del material.

Demirbas, Kobya, Senturk, & Ozkan, (2004), reportan que es alta la adsorción de Cr (III) y Cr (VI) por carbón activado por diversos biomateriales. cita los siguientes adsorbentes: cáscara de coco y fibras de palma (Tan., *et al*, 1993), cáscara de coco (Alaerts., *et al*, 1989), cáscara de coco, madera y carbón (Selomulya, Meeyoo, & Amal, 1999) aserrín de cocotero (Selvi, Pattabhi, & Kadirvelu, 2001), aserrín tratado con fosfato (Ajmal, Rao, & Siddiqui, 1996),

cáscara de arroz (Low., *et al*, 1999. Srinivasan., *et al*, 1988), bagazo de la remolacha (Sharma & Forster, 1993), cáscara de avellana (Kobyra, 2004), cáscara de la almendra (Candela., *et al*, 1995), mazorca de maíz (Bosinco, Roussy, Guibal, & Cloirec, 1996)), estiércol de vaca (Das., *et al*, 2000), (Srivastava., *et al*, 1989) and carbón slurry (Singhand, Tiwari, 1997).

En algunos trabajos sobre la adsorción de cromo se ha utilizado la alúmina (Al_2O_3). Reyes V. (1998), reportó una capacidad máxima de 14 mg Cr (VI)/g. de alúmina cuando se usó una solución de 20 ppm de Cr (VI).

En otra investigación (Saifhddin., *et al*, 2005) con quitosan soportado sobre carbón activo, se determinó que el modelo representativo del proceso es el de Langmuir y la capacidad de adsorción fue de 154 mg/g; observándose también reducción de Cr (VI) a Cr (III).

Higuera, C., *et al*, (2009), preveen una alternativa para la remoción del metal pesado cromo de las aguas residuales (efluentes) de la industria del cuero y de electro recubrimientos de piezas metálicas (galvanoplastia), utilizando como biomasa hojas de café. A condiciones de operación de la disolución a pH 4, grado de agitación 200 - 500 rpm, tamaño de partícula de la biomasa de 0,149 mm de diámetro y relación masa de biomasa / volumen de disolución de 0,85 g/ml, se obtuvieron eficiencias en la remoción de cromo, con la hoja de café variedad castillo, coffee arábica del 82% para disoluciones sintéticas de 1.000 mg/L.

Tenorio, R. (2006), en su tesis doctoral, indica que durante la bioadsorción de Cr (VI) por el hueso de la aceituna existe reducción de Cr (VI) a Cr(III) en proceso discontinuo, así mismo se obtuvo adsorción de 0,80 mg. g⁻¹ de Cr (III); a pH 4; en un tiempo de 40 minutos de adsorción; mientras que para

el Cr(VI) se obtuvo una adsorción de 3,20 mg. g⁻¹ a pH 2, para 300 minutos de adsorción; siendo el mejor modelo de ajuste de adsorción la isoterma de Langmuir.

Sánchez, G. (2008); indica que se tiene una capacidad máxima de remoción de Cr (VI) con partículas de semillas de Litchi activado con solución de cloruro de aluminio y ácido clorhídrico 0,1 N, a pH 2, para partículas de 0,15 – 0,42 mm de tamaño, con mejor modelo de ajuste de adsorción para la isoterma de Langmuir en lecho fijo; la capacidad máxima de biosorción de Cr(VI) fue del 60% (174 mg. L⁻¹), en soluciones alcalinas y para el Cr(III) con soluciones ácidas (ácido oxálico). (Sanchez G., 2009)

Netzahuatl, A, R., *et al*, (2010); realizan estudios cinéticos de la remoción de cromo Cr (VI) y de cromo total por la corteza del árbol de Pirul. Se encontró que en las primeras 24 horas de contacto, las concentraciones de Cr (VI) y de cromo total disminuyeron de 102 a 26 mg. L⁻¹ y 41,83 mg.L⁻¹, respectivamente; a tiempos posteriores de 120 horas, las concentraciones disminuyen lentamente, hasta alcanzar niveles residuales de 4,44 mg.L⁻¹ de Cr (VI) y 28,82 mg.L⁻¹ de cromo total. Durante el tiempo de contacto, se detectó cromo Cr (III) en la solución acuosa, lo que indica que la corteza del árbol de Pirul fue capaz de transformar parte del Cr (VI) a Cr (III). En el tiempo de 120 horas, la remoción de Cr (VI), cromo total y la generación del Cr (III) se incrementaron gradualmente obteniéndose valores de 97,56; 73,18; y 24,38 mg. g⁻¹ respectivamente; los resultados anteriores indican que la corteza del árbol de Pirul removió Cr (VI) por dos mecanismos diferentes: por biosorción de cromo Cr (VI) y reducción de Cr (VI) a Cr (III). (Netzahuatl-Muñoz & Cristiani-Urbina, 2010).

Barros,(1996), realizó trabajos de remoción de Cr^{+3} en efluentes industriales, usando clinoptilolita natural, encontrándose que el intercambio de Cr^{+3} puede ser perjudicado por efectos estéricos, que a baja concentración de cationes se obtiene una mejor eficiencia, así mismo la solubilidad de los metales pesados en aguas superficiales está controlada por el pH y por el tipo del estado de oxidación de las faces minerales y el ambiente redox del sistema (Connell & Miller, 1984).

2.2. MARCO REFERENCIAL

Las hojas orgánicas del árbol de eucalipto, constituyen material residual de la tala de árboles de eucalipto. Aproximadamente la hoja del árbol de eucalipto representa un promedio del 40% del árbol en estado maduro.

2.2.1 Biopolímeros

Los principales constituyentes de las hojas del árbol de eucalipto, son los biopolímeros como celulosa, hemicelulosa y lignina, que en conjunto representan el 20% en peso de la biomasa, con minerales presentes de calcio, fósforo, potasio, magnesio y sodio principalmente (de Buitrago, 1990)

Hojas de Eucalipto (*Globulus labill*).

Las hojas jóvenes de los eucaliptos se caracterizan por ser sésiles, ovaladas, grisáceas y para los eucaliptos maduros sus hojas son alargadas, tornándose coriáceas y de un color verde azulado brillante; contienen aceite esencial de característico olor balsámico, que es un poderoso desinfectante natural, se utiliza como anti viral y descongestivo nasal. (Brooker, *et al.*, 2006).

- Descripción Botánica del Eucaliptus (*Globulus labill*).

División : Angiospermae.

Clase : Dycotiledonea.

Sub-clase : Archichamydeae.

Orden : Myrtales.

Familia : Myrtaceae.

Género : Eucaliptus.

Especie : Eucaliptus Globulus.

Nombre científico: Eucaliptus Globulus labill.

Nombre Común: Eucalipto macho, Eucalipto azul, Eucalipto blanco.(Marzocca, 1985)

2.2.2 Cromo

El cromo es un elemento metálico de color gris, que puede presentar un intenso brillo. Es un elemento químico de transición del sistema periódico (número atómico 24) ocupa el lugar 21 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Su masa atómica es 51,99 g/átomo g.; punto de fusión 1,86°C, punto de ebullición 2,67°C y densidad 7,20 g/cm³ (Barros, 1996), El cromo es un metal muy resistente a la corrosión. Se produce a partir de la cromita (FeCr₂O₄) existe en tres estados de valencia: Cr⁺², Cr⁺³, Cr⁺⁶, siendo los dos últimos los de mayor abundancia en la naturaleza.

Solicio., *et al*, (2000). Selvi., *et al*, (2001), indican que el cromo es un metal pesado de amplio uso en la industria, teniéndose las aplicaciones en los campos industriales de:

- Metalurgia para dar mayor resistencia a la corrosión y un acabado brillante.

- Usado en aleaciones para procesar aceros inoxidables.
 - Los óxidos y cromatos son empleados en colorantes y pinturas, sus sales presentan diversos colores así el óxido de Cr (III) es un colorante verde; de uso como mordiente o agente fijador en textilera.
 - En la industria del curtido de cueros es de amplio uso para el curtido al cromo en el que es utilizado como hidroxisulfato de Cr (III), el uso de otras sales de Cr (VI), es para dar el color al cuero curtido. También el cromo es de uso industrial en el tratamiento de maderas como fijador en su protección, se emplea como óxido de cromo Cr (VI); también es de uso en la industria de cerámicos, cementos refractarios, en la industria de la fotografía y en la explotación minera.
 - El cromo Cr (VI) es componente en diferentes fertilizantes.
- El desarrollo industrial citado trae como consecuencia la contaminación ambiental. (Singh & Tiwari, 1997)

Cromo en el Agua

El cromo existe en dos estados de oxidación, Cr (VI) y Cr (III), la estabilidad de estas formas son dependiente del pH del sistema. Takenouchi, *et al*, (1996), señala que el Cr (III) es menos tóxico que el Cr (VI), pero se oxida fácilmente y este es carcinogénico, muy soluble en el agua y relativamente estable en ambientes acuáticos aeróbicos. En condiciones anaeróbicas o reductoras, el cromo (VI) se reduce a cromo (III), en pH neutro o levemente alcalino se remueve por el mecanismo de precipitación (Stanley, 1990).

Las condiciones oxidantes a $\text{pH} > 5$, típicas de las aguas superficiales, predomina el estado de oxidación +6 (Cimino, Passerini, & Toscano, 2000). El Cr (VI), se encuentra en solución como CrO_4^{-2} , el que se puede removerse por reducción, por precipitación química y por intercambio iónico (Cervantes & Campos-García, 2001). El tratamiento de reducción consiste disminuir el $\text{pH} < 2$ con ácido sulfúrico y utilizar como agente reductor sustancias químicas como SO_2 , NaHSO_3 o FeSO_4 (Lankford & Eckenfelder, 1990). En presencia de materia orgánica el Cr (VI) presente en aguas es reducido a Cr (III); en el proceso de curtido de pieles a nivel industrial se utilizan cantidades significativas de cromo, aproximadamente el 60% de este metal es retenido por el cuero mientras que el resto se descarga como agua residual, lo que es un grave problema ambiental que confrontan estas industrias (Petruzzelli, Passino, & Tiravanti, 1995).

El curtido al cromo es el método más utilizado por las industrias, en el proceso de curtido de las pieles y cuando se requiere dar mayor flexibilidad y color al cuero curtido este proceso se requiere una buena cantidad de Cr (VI) en forma de cromato (CrO_4^{-2}) y dicromato (Armienta, *et al.* 2001). Existen circunstancias en la naturaleza que promueven la oxidación de especies de Cr(III) a Cr(VI) sobre todo cuando se tienen presencia de Manganeso. (Avudainayagam *et al.*, 2003).

Toxicidad y efecto sobre la salud

Pese a que el cromo es un elemento esencial para hombres y animales, niveles elevados de este metal (0,15 mg/L en aguas de ríos y 0,10 mg/L en agua potable) resultan tóxicos en los seres vivos. Particularmente el

Cr(VI) tiene efectos carcinogénicos en animales (Losi *et al.* 1994) y mutagénicos en humanos y bacterias (Viti, Pace, & Giovannetti, 2003).

Desde el punto de vista toxicológico, se asignan los mayores efectos al estado de oxidación +6 y es difícil discriminar entre éste y el estado de oxidación +3, dado que cuando el cromo (VI) se absorbe por los tejidos se reduce inmediatamente a cromo (III), no quedando claro si los efectos tóxicos son ocasionados por esta reducción o por la retención del cromo (III) por parte de ligandos celulares (Lankford & Eckenfelder, 1990). Los compuestos del Cr(VI) son tóxicos para humanos y animales porque son muy oxidantes, por estas características son potencialmente carcinógenos y mutagénicos, pudiendo producir la muerte si se ingieren dosis en concentraciones mayores a un gramo, (Singh & Tiwari, 1997).

Efectos Ambientales de Cromo

La toxicidad de las sales de cromo varía ampliamente en la vida acuática con las especies, temperatura, pH, valencia del cromo y los efectos sinergistas y antagonistas (Lankford y Eckenfelder. 1992.). El Cr(VI) es también tóxico para la flora de ecosistemas acuáticos naturales ya que inhibe el crecimiento celular (Park, Yun, Jo, & Park, 2005).

2.2.3 Legislación

Las normas sanitarias de los distintos países imponen límites máximos a la descarga de estos contaminantes. En el Perú tenemos las Normas Nacionales legal vigentes: - **DS. N°021-2009-Vivienda**, “Consideran los Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domesticas en el sistema de alcantarillado sanitario”; el contenido de cromo corresponden a un VMA de 0,5 mg/L,

como concentración permisible. **DS. N°010-2010-MINAM.** Descarga De Efluentes Líquidos de actividades Minero Metalúrgico en el que se considera el Límite Máximo Permisible (LMP), para el Cr (VI) de 0.1 mg/L. Límite en cualquier momento y Límite Para el Promedio Anual de 0,08 mg/L. Ver Anexos.

2.2.4 Tratamiento de metales pesados en efluentes líquidos industriales

El desarrollo industrial trae como consecuencia la contaminación del medio ambiente por el vertido de sus efluentes líquidos con contenidos de metales pesados; que es evidente y necesaria su eliminación debido a que es un problema ambiental con repercusión social. Este hecho conduce a que dichas industrias evacuen vertidos líquidos limpios utilizando procesos de tratamiento para remoción de metales, entre ellos el cromo, contaminante tóxico en el medio acuático ambiental, tratamientos que dependen de la cantidad del efluente y de la concentración del metal contaminante (Abdel-Halim, Shehata, & El-Shahat, 2003). Describimos tecnologías que han alcanzado preferente desarrollo para la remoción de metales pesados de efluentes líquidos.

a. Sedimentación Química

Proceso que consiste en la adición de reactivos químicos para sedimentar los metales pesados en la disolución, este tipo de tratamiento genera elevados costos, debido a que los agentes utilizados no pueden ser reutilizados y como producto final se tiene lodos con alta concentración de metales de difícil eliminación (Lee y Col. 1998), lodos que deben evacuarse a lugares previamente preparados (Tarley &

Arruda, 2004). La capacidad de remoción de los metales de la solución líquida depende de dos factores (Landford. 1990):

- La solubilidad de la especie del metal, del pH del medio y concentración del precipitante.
- La separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la sedimentación sea de bajo rendimiento cuando el metal se encuentre en bajas concentraciones, para mejorar este proceso suele utilizarse un tratamiento de floculación-coagulación, para que los metales sedimenten en los lodos.

b. Extracciones Orgánicas

Esta tecnología requiere el empleo de grandes cantidades de agentes orgánicos extractores que permiten separar moléculas específicas de la fase acuosa, tiene importancia para una separación selectiva de iones metálicos y para concentraciones de metales en bajas concentraciones de mg/l, la técnica no resulta económicamente viable.

c. Tecnología de membranas

Una membrana es una barrera semi permeable a través de la cual solo pueden difundirse determinadas especies químicas. Una recientes aplicación es para el tratamiento de aguas para su desalinización mediante ósmosis inversa, en el que se aprovecha la diferencia de presiones a través de la membrana para superar el gradiente de la presión osmótica, bajo estas condiciones, los iones no pueden atravesar la membrana mientras que el fluido portador si lo hace y de esta manera los iones son separados (Ho & Sirkar, 1992), Esta tecnología de membranas para el tratamiento de contaminantes metálicos es complejo

y de alto costo, debido a que las membranas no son capaces de resistir ciertos tipos de agentes químicos y con variables de pH (Volesky & Holan, 1995). Así mismo se ha desarrollado la tecnología combinada de membranas sintéticas y moléculas con grupos funcionales capaces de adsorber a los cationes de metales pesados, así tenemos el monoclorotriazinil con membranas de polivinilalcohol que retiene fácilmente iones cúprico, mercúrico, plumboso y cadmio con regeneración de membranas con ácido nítrico (Vílchez, Vargas, 2005).

d. Intercambio Iónico

Las resinas iónicas catiónicas aniónicas y resinas catiónicas son de amplio uso en el tratamiento de aguas residuales para eliminar metales pesados en disolución líquida, tienen desventajas por tener alto costo para su regeneración y la vulnerabilidad a la oxidación por saturación de iones calcio y magnesio que inactivan la remoción de metales pesados. Se han utilizado diferentes tipos de intercambiadores de iones así tenemos las Zeolitas IR 120, resinas de Climoptilotita (Sengupta & Paul, 1985).

d. Electrolisis

La electrolisis es una técnica de recuperación de preferencia para iones catiónicos, desde un efluente con el uso de electrodos de cátodo y ánodo, que mediante la acción de un campo eléctrico son capaces de movilizar los cationes hacia el ánodo (negativo) y los aniones hacia el cátodo (positivo). Esta tecnología presenta un inconveniente de la presencia de otros metales contaminantes que pueden interferir

simultánea o preferencialmente en la disposición de los electrodos. (Al-Asheh, 1997).

2.2.5 Adsorción

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico superficial de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida ya sea líquida o gaseosa son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente, el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción (Atkins, 2002), el adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa. Las diferencias en el peso molecular o polaridad hacen que unas moléculas sean retenidas más fuertemente que otras, lo que hace que el proceso de adsorción sea selectivo (Treybal, 1980).

2.2.6 mecanismos de adsorción

Se distinguen tres tipos de mecanismos de adsorción: - Según la atracción entre el soluto y el adsorbente de tipo eléctrico. – De Van der Waals y De Naturaleza química. (Volesky, 1990).

La adsorción del primer tipo se llama adsorción por intercambio iónico, proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados eléctricamente en la superficie. Para dos adsorbatos iónicos posibles, a igualdad de otros factores, la carga del ion es el factor

determinante en la adsorción de intercambio. Para iones de igual carga, el tamaño molecular (radio de solvatación) determina el orden de preferencia para la adsorción.

La adsorción debido a las fuerzas de Van der Waals se llama generalmente adsorción física, en este caso la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interface, esta adsorción predomina a temperaturas bajas.

Se llama adsorción química debida a fuerzas de naturaleza química con una interacción química entre el adsorbato con el adsorbente, llamado también adsorción activa o quimisorción.

La mayor parte de los fenómenos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción, lo que no es fácil distinguir entre adsorción física y química debido a que ambos se den en la misma superficie sólida.

La presencia de grupos funcionales oxigenadas de naturaleza ácida o polarizables en la estructura del adsorbente, principalmente de grupos carboxilos, carbonilos, fenoles y cetonas, favorece la captación de cationes metálicos. (Toles, *et al*, 1999).

2.3 MARCO CONCEPTUAL

2.3.1. Tecnología no convencional de biosorción

El elevado costo de los tratamientos convencionales para la eliminación de metales desde efluentes acuosos ha movido a gran número de investigadores a la búsqueda de nuevos materiales de bajo coste que puedan sustituir al uso de tecnologías convencionales y viene

cobrando importancia el estudio de adsorbentes naturales (biosorbentes); los cuales deben prepararse o tratarse previamente antes de su utilización para que sean efectivos y así utilizarse en aplicaciones a largo plazo (Vieira & Volesky, 2000).

La biosorción es una nueva tecnología no convencional aplicado para la remoción de metales de efluentes de soluciones acuosas; el termino de biosorción es el fenómeno de la captación pasiva de iones metálicos, basados en la propiedad de ciertos tipos de biomásas inactivas para enlazarse y acumular este tipo de contaminantes de iones metálicos presentes en soluciones líquidos por adsorción física, intercambio iónico, complejación, etc. (Gravilescu. 2004). Los biosorbentes de origen vegetal generalmente son residuos de origen agrícola y forestal, teniéndose cortezas de árboles, restos de vegetales, cereales y frutos. También se tienen los residuos de origen animal procedentes de procesos industriales, como el quitosán o el xantato (Babel & Kurniawan, 2003).

El estudio de los biosorbentes se realiza en procesos batch en equilibrio, determinándose la influencia de parámetros principales que afectan al proceso, como el tiempo de equilibrio, el pH, la fuerza iónica y la presencia de otros metales. También se estudia el tipo de mecanismo de sorción mediante isotermas de equilibrio. Toda esta información constituye la base para el diseño de los procesos de remoción de metales de soluciones acuosas (Volesky, B. 1990). A sí mismo la extracción de metales mediante biosorbentes vegetales se atribuye a sus proteínas, carbohidratos y componentes fenólicos que contienen

grupos carboxil, hidroxil, sulfatos, fosfatos y amino que pueden atrapar los iones metálicos (Villaescusa. *et al* . 2004). También se atribuye la extracción de metales por los grupos amino y fosfatos en los ácidos nucleicos; grupos amino, amida y carboxílicos en las proteínas; grupos hidroxil, carboxil y sulfatos de polisacáridos en algas marinas, polisacáridos estructurales en hongos y grupos acetamido en la quitina (Volesky, 1990).

2.3.2. Bioadsorción

La bioadsorción es un fenómeno físico mediante el cual, el sólido se adhiere a la superficie de materiales orgánicos inertes, este proceso se caracteriza, por la unión rápida y reversible de ciertos iones a la superficie del bioadsorbente. Es una tecnología alternativa, eficiente y de bajo costo para la remoción de metales pesados en afluentes acuosos, permitiendo la reutilización de residuos industriales o agrícolas, así se tiene la biomasa lignocelulósica, materia vegetal compuesta de lignina, hemicelulosa, celulosa, que en conjunto integran alrededor del 85% de la materia vegetal y un 15% conformado por otros compuestos. La lignocelulosa se encuentra en las paredes celulares de las plantas, su composición varía respecto a la especie de las mismas (Cuervo, Folch, & Quiroz, 2009)

2.3.3. Mecanismos de bioadsorción

En un proceso de bioadsorción o biosorción los átomos y las moléculas son retenidos por el sólido biosorbente debido a fuerzas del tipo de Van der Waals. En el interior del cuerpo sólido, los átomos y moléculas están rodeados por otros, con fuerzas atractivas equilibradas;

en contraste a átomos y moléculas que se encuentran en la superficie del sólido parcialmente equilibradas en sus fuerzas atractivas que pueden ser neutralizadas por otros átomos o moléculas y unirse a la superficie dando lugar a la adsorción y así las especies adsorbidas forman una capa mono molecular en la superficie del adsorbente (Wagner & Jula, 1981).

Para la adsorción de metales pesados por proceso de biosorción se han desarrollado una serie de mecanismos que explican la retención del metal en diferentes partes del biosorbente; así tenemos mecanismos de:

- **Complejación o quelación:** el metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos.
- **Intercambio iónico:** propio de iones metálicos divalentes que se intercambian con iones propios de los polisacáridos presentes en la biomasa. El proceso es rápido y reversible.
- **Precipitación:** el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado.
- **Adsorción física:** en este proceso el fenómeno de adsorción están asociados a las fuerzas de Van der Waals, siendo la biosorción rápida y reversible.

Tsezos, (2001); Muraleedharan & Venkobachar, (1990), para estudiar el proceso de biosorción utilizan componentes espectrales de resonancia “electrón spin” (ESR), estos autores obtienen los espectros del biosorbente antes y después de ser expuestos a las soluciones líquidas que contiene al metal, observándose un disminución de la concentración

de radicales libres en las muestras expuestas a la solución del metal. Indicando que este fenómeno se debe a la participación de grupos negativamente cargados en el proceso de biosorción que son enlazados con los iones metálicos de carga positiva por interacción electrostática.

Cuadro 1. Capacidades máximas de sorción de metales pesados (mg/g) por algunos biosorbentes

SORBENTE	Cd ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶	Hg ⁺²	Pb ⁺²	Ni ⁺²
Quitosan	558	92	273	1123	796	2,4
Montmorillonita	4,78				0,68	
Bentonita	11,41		0,57			
Turba	5,06	76	43,9	16,2	230	
Corteza pino silvestre		8,69				
Cascara de nuez	1,5		1,33			
Corcho	32	19,45		400	182	4,1
Café turco	1,17		1,63			
Vaina del arroz	21,36		164,31		11,4	
Serrín			2,29	16,05		
Residuos de Agricultura (<i>Citrus Reticulata</i>)						54,35
Musgo	46,65					
Algas marinas	215				334	
Piel de naranja		275				
Corteza de pino	8	19,45				
Hoja de secuoya seca					175	
Pulpa de bambú seca				460	95,3	
Lodos activados de aguas residuales				460	95,3	
Residuos de tallos de uvas	9,18					

Fuente: Wolesky, B. y Holan, Z.R. (1995). Wolesky, B. (2003)

El procesamiento del biosorbente es de mucha importancia debido a que se debe optimizar la calidad química de adsorción, para lo cual se debe

activar químicamente la biomasa ya sea en medio ácido o básico y utilizar biosorbentes activados los que tienen mayor rendimiento en adsorción comparado a la biomasa sin activación.

Volesky y Holan (1995) y Volesky (2003) exponen el tipo de biomasa de mayor uso en la eliminación de metales contaminantes más frecuentes. En el Cuadro 1 se indican las capacidades máximas de sorción, en mg. g⁻¹ de algunos sorbentes investigados para sorción de metales pesados.

2.3.4. Biosorbente de la materia residual de hojas de eucalipto (*Globulus labill*)

El uso del biosorbente de la materia residual de las hojas de eucalipto (*Globulus labill*); preparado por activación química en medio ácido es utilizado para la remoción del cromo Cr (VI) de soluciones acuosas, siendo un proceso no convencional y la materia residual incluye ventajas medio ambientales debido a que es material renovable, por lo que su eliminación posterior no genera un elevado impacto en el medio ambiente.

2.3.5. Relaciones de equilibrio

La biosorción del metal pesado es evaluada mediante isotermas que describen el equilibrio del proceso de adsorción. Para el adsorbato A, una isoterma indica la concentración de A en la fase adsorbida frente a la concentración en la fase sin adsorber a una determinada temperatura. Existen varios tipos de isotermas de equilibrio.

Modelo De Freundlich

Los resultados de la adsorción superficial de diversos solutos se ajustan a un intervalo restringido de concentraciones, son predecibles por la ecuación empírica, propuesta por Freundlich (Volesky y Holan, 1995):

$$Y = kC_e^n \quad (1)$$

Dónde:

k = Constante de equilibrio determinada experimentalmente.

n = Constante sin ningún significado físico, es siempre mayor que 1 y usualmente se encuentra entre valores de 2 y 4.

C_e = Concentración de equilibrio en la fase líquida.

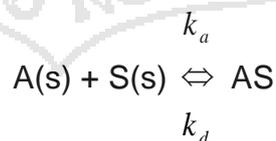
Y = Cantidad de sustancia adsorbida por gramo de adsorbente.

Modelo De Langmuir

Volesky y Holan, (1995), indican que en este modelo se supone que:

1. El adsorbato forma una capa mono molecular sobre la superficie;
2. Todos los sitios de la superficie son equivalentes;
3. No hay interacción entre las partículas adsorbidas y
4. Las moléculas adsorbidas no tienen movimiento sobre la superficie.

En el modelo se propone el siguiente esquema dinámico para la adsorción:



Donde:

A = Adsorbato

S = Adsorbente sólido

AS = Complejo adsorbente-adsorbato

$$K = k_a/k_d$$

Los procesos de adsorción y desorción se caracterizan por las constantes cinéticas k_a y k_d , respectivamente. Se define θ como la fracción de la superficie cubierta o grado de recubrimiento (θ , siempre está entre 0 y 1).

En el equilibrio dinámico:

$$\theta = \frac{Y}{Y_{\max}} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (2)$$

Esta ecuación da lugar a la isoterma de Langmuir, que tiende a ajustarse a los datos experimentales mejor que la isoterma de Freundlich.

Volesky y Holan, (1995), manifiestan que un buen biosorbente presenta una isoterma con pendiente inicial alta, que indica alta afinidad sorbente-sorbato (valores bajos de K) y alta capacidad de adsorción.

Modelos cinéticos

La velocidad del proceso de biosorción y el comportamiento dinámico del sistema, son importantes para el diseño y control del proceso. Existen cuatro tipos de control de la velocidad: transferencia total externa o difusión en la película; difusión en los poros; difusión superficial y reacciones químicas intrínsecas. Doran, (1998), afirma que existen hasta cinco etapas que pueden influir decisivamente en la velocidad de adsorción, éstas son:

1. Transferencia desde el seno del líquido, hasta la capa límite del líquido que rodea a la partícula.
2. Difusión a través de la capa límite del líquido, que rodea a la partícula.

3. Transferencia a través del líquido existente en los poros de la partícula hacia las superficies internas.
4. El proceso de adsorción en sí mismo
5. La difusión superficial en las superficies de los poros internos; es decir, la migración de las moléculas de adsorbato dentro de la superficie de adsorción antes de la desorción.

Existen diferentes modelos para analizar la cinética de los procesos de biosorción; tenemos la cinética de primer orden o de Lagergren, de pseudo-primer orden, de segundo orden, pseudo-segundo orden, de Elovich, de difusión intraparticular, etc.; en el que destacan por su aplicación y su fácil interpretación.

2.4. FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Los procesos de biosorción por sólidos adsorbentes para la remoción de metales en soluciones acuosas; requieren del conocimiento previo de factores que afecten al proceso de adsorción y contar con las condiciones favorables para el desarrollo de dicho fenómeno.

2.4.1. Efecto de la temperatura

La temperatura es un factor de influencia para el proceso de adsorción, tenemos que la biosorción del cobalto Co con la alga marrón (*Ascophyllum nodosum*), aumenta del 50% a 70% cuando se eleva la temperatura de 4 a 23 °C (Kuyucak & Volesky, 1989). La temperatura tiene influencia sobre la biosorción y que a su vez esta depende del calor de adsorción o cambio de la entalpia, cuando la adsorción es de tipo físico, el calor de adsorción es negativo, que indica que la reacción es exotérmica y será favorable a bajas temperaturas; y cuando la adsorción

es de tipo químico, el calor de adsorción es positivo, lo que indica que el proceso es endotérmico y es favorable a altas temperaturas (Glasstone. 1986). Para la mayor parte de los metales pesados, el calor de reacción de adsorción está comprendido entre 7 a 11 kJ/mol y para metales ligeros entre 2,1 a 6 kJ/mol (Wepper y Hornburgo, 1995).

2.4.2. Tiempo de equilibrio o de residencia del proceso

En estudios realizados por, Fiol, (2001) y Horsfall y Abia, (2003) han observado que el mecanismo de extracción de metal es un proceso que se desarrolla en cuatro pasos: (i) migración de los iones de metal desde la solución a la superficie del sorbente; (ii) difusión a través la capa superficial de la biomasa; (iii) fijación en el grupo activo, (iv) difusión intra-partícula hacia el interior de la biomasa. Por tanto, para cada sistema metal-sorbente se establecen equilibrios específicos y el tiempo de adsorción dependerá de la naturaleza de esta relación.

2.4.3. Efecto del pH

La concentración de iones H^+ es uno de los factores más importantes que afectan el proceso de la adsorción (Volesky, 1990 y Pagnanelli, 2003); por lo tanto el pH de la fase acuosa es importante en la biosorción de cationes y aniones, así la biosorción de aniones son favorecidos a pH mayores a 4,5 y la adsorción de cationes están a pH, entre 1,5 y 4 (Giles & Hassan, 1958).

Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución que es un indicativo de la dependencia de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, (Villaescusa, *et al*, 2004).

Sposito, (1986), indica que las propiedades adsorbentes en una superficie activa están estrechamente relacionadas con el signo y la densidad de carga eléctrica y superficial, la cual puede ser dependiente del pH.

2.4.4. Efecto del medio iónico

Niu y Volesky, (2003), concluyen que un incremento en la fuerza iónica en la biosorción de complejos aniónicos metálicos hace que disminuya la remoción dentro de estos tenemos el CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , $\text{Au}(\text{CN})_2^{-1}$ y VO_4^{3-} . Los iones se pueden unir a la superficie cargada del adsorbente, formando complejos con vinculación covalente o por atracción electroestática, es así que el CrO_4^{2-} tiene disminución de remoción del cromo en la biosorción debido al aumento de la fuerza iónica. Yun y Col, (2001) utilizaron un modelo basado en la ecuación de Langmuir para describir el efecto de la fuerza iónica en la biosorción de iones cromato a valores de pH específicos.

Low, *et al*, (2001), indica que los efectos para eliminar metales de efluentes acuosos industriales, es el medio en el que se encuentra con otras especies orgánicas e inorgánicas que pueden interferir la recuperación del metal; el reactivo habituales junto al metal tenemos al NaCl, en el que el Na^+ pueden competir con el metal para ocupar los poros activos del adsorbente y los iones Cl^- pueden formar cloro complejos que puedan hacer variar la disponibilidad del metal para ser adsorbido.

2.4.5. Efecto de la concentración inicial del soluto

Davis, Volesky, & Mucci, (2003), indican que la adsorción es afectado por la concentración inicial del metal, causado por el equilibrio entre el metal en disolución y el adsorbido y dependen de la cantidad de metal inicial en la disolución, ya que los materiales adsorbentes tienen diferentes equilibrios de adsorción del metal, y dependen con la temperatura; relación necesario para determinar el isoterma, su ecuación de equilibrio y el modelo de mayor capacidad de adsorción.

2.4.6. Carga del ión

Niu & Volesky, (2003), indica que el radio hidratado, o la polarización del ión, determinan la fuerza de adsorción sobre la superficie sólida cargada, siendo fuertemente retenidos los de menor radio hidratado. La hidratación es directamente proporcional a la carga del ión e inversamente proporcional al radio iónico

2.4.7. Grupos de radicales químicos en el proceso de biosorción

En los biosorbentes sólidos, se han identificado grupos químicos que contribuyen a la retención de metales de soluciones acuosas, podemos citar a: hidroxilos, carboxilos, carbonilos, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, amidasol, fosfonato, fosfodiéster (Crist. *et al.* 1981), (Greene, *et al.* 1987).

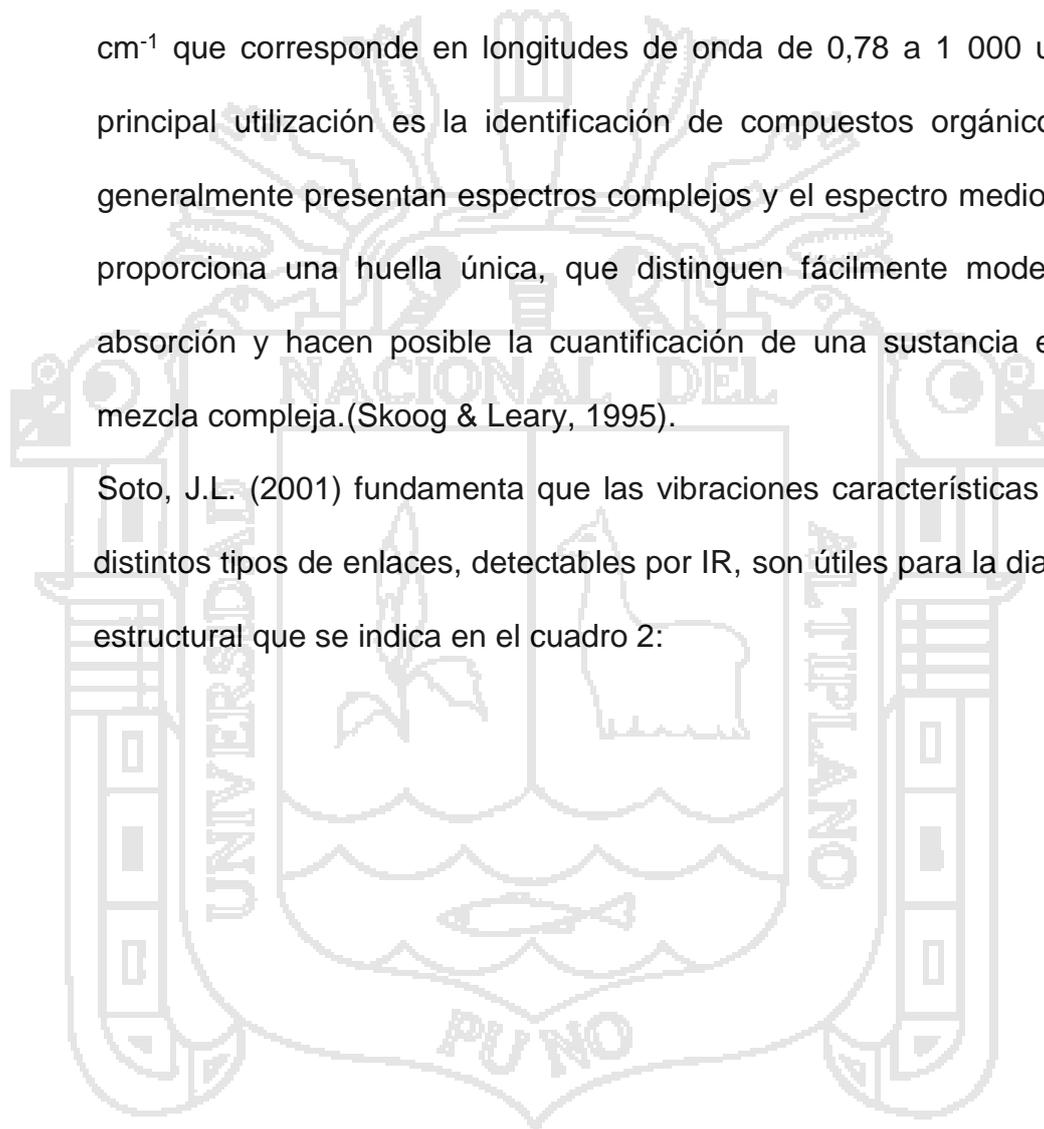
Volesky, (2001), indica que en biosorción la mayoría de los sitios de unión adsorbato-adsorbente son en medio ácido, con grupos de hidroxilos, carboxilos, sulfhidrilo, sulfonatos, fosfonato pudiendo ser neutros cuando se protonan y de carga negativa cuando se desprotonan.

Cuando el pH de la solución sobrepasa su pK_a los grupos son más disponibles para la atracción del catión.

2.4.8. Espectroscopia de Absorción en el infrarrojo - IR

Skoog y Leary, (1995) indican que la región infrarroja IR, del espectro incluye la radiación con números de onda entre los 12 800 y 10 cm^{-1} que corresponde en longitudes de onda de 0,78 a 1 000 μm . Su principal utilización es la identificación de compuestos orgánicos que generalmente presentan espectros complejos y el espectro medio del IR proporciona una huella única, que distinguen fácilmente modelos de absorción y hacen posible la cuantificación de una sustancia en una mezcla compleja. (Skoog & Leary, 1995).

Soto, J.L. (2001) fundamenta que las vibraciones características de los distintos tipos de enlaces, detectables por IR, son útiles para la diagnosis estructural que se indica en el cuadro 2:



Cuadro 2. Frecuencias de absorción de radiación infra roja de grupos orgánicos

ENLACE	TIPO DE COMPUESTO	INTERVALO DE FRECUENCIA cm^{-1}	INTENSIDAD
C—H	Alcanos	2850-2970	Fuerte
		1340-1470	Fuerte
C—H	Alquenos ($=\text{C}=\text{C}<\text{H}$)	3010-3095	Media
		675-995	Fuerte
C—H	Alquinos ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)	3300	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3010-3100	Media
		690-900	Fuerte
O—H	Alcoholes, fenoles	3590-3650	Variable
	Alcoholes con puente de hidrógeno, fenoles	3200-3600	Variable,
	Ácidos carboxílicos	3500-3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puente de	2500-2700	Ancha
N—H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100-2260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C=N	Nitrilos	2210-2280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehidos, cetonas, ácidos	1690-1760	Fuerte
NO ₂	Nitrocompuestos	1500-1570	Fuerte
		1300-1370	Fuerte

Fuente: Skoog y Leary (1995)

Skoog y Leary, (1995), mencionan que la transmitancia (T) en el infrarrojo (IR) de la muestra frente a la del disolvente es:

$$T = T_s / T_o \quad (3)$$

Donde: T = Transmitancia

T_s = Transmitancia de la disolución

T_o = Transmitancia del disolvente

El que se puede obtener por el método de línea de base, tal como se muestra en la figura 1.

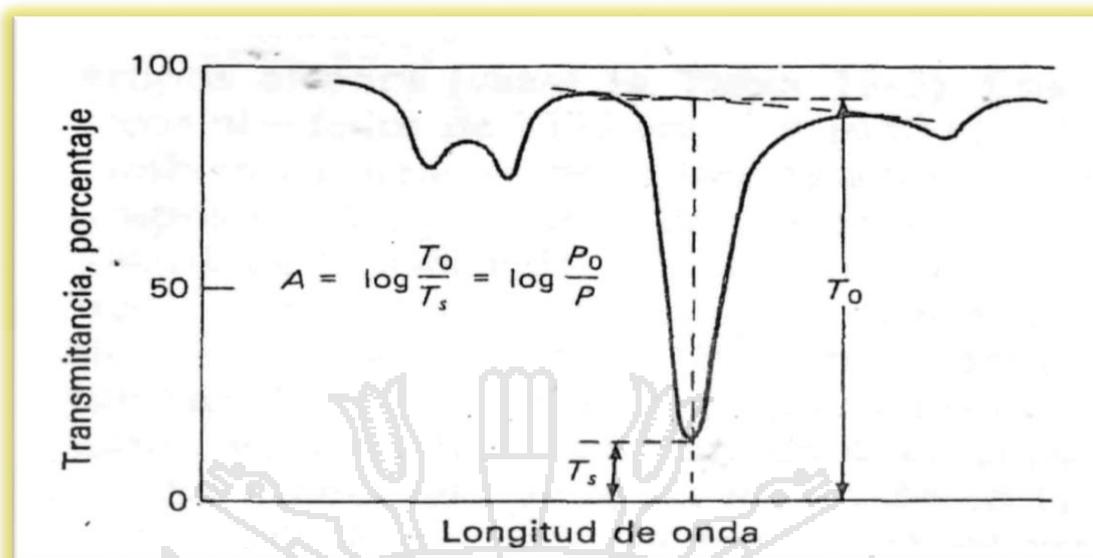


Figura 1. Método de la línea base para la determinación de la absorbancia

Fuente: Skoog y Leary, (1995)

2.5. TIPOS DE PROCESOS DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de contacto sólido-líquido que conlleva ciclos de sorción y desorción del metal. La disolución líquida contiene el metal, que entra en contacto con la fase sólida sorbente mediante un flujo que pueden ser discontinuo batch con agitación o de flujo continuo en tanques con lecho fijo, y estas tienen mayor área de adsorción por unidad de volumen. La capacidad de adsorción en columna representa entre 30 y 60 % de la capacidad en un proceso batch (Volesky. 1990).

2.5.1. Adsorción intermitente batch (tanque agitado)

Scott, Fogler, (2008) indica que, un reactor intermitente batch es caracterizado por la inexistencia de afluente y efluente del flujo de la solución acuosa, se emplea para procesos a pequeña escala para probar nuevos procesos que aún no se han desarrollado en su totalidad, con mezcla completa del contenido del reactor, con dispersión infinita.

En este proceso el biosorbente está en forma sólida, en contacto con la solución líquida, con sistema de agitación para acelerar el proceso de adsorción. Una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado, se deja que el adsorbente sedimente en el fondo del tanque y se extrae del mismo el agua tratada. (Geankoplis, 1998). La adsorción por lotes se suele usar, para adsorber solutos de disoluciones líquidas para cantidades pequeñas; igual que para muchos procesos se requiere una relación de equilibrio (isoterma de adsorción) y un balance de materia. Si la concentración inicial de alimentación es C_0 , la concentración final en equilibrio es C_e , la concentración del soluto adsorbido en el sólido es Y_0 y el valor final en el equilibrio es Y , cuyo balance de materia es:

$$Y_0 \cdot m + C_0 \cdot V = Y \cdot m + C_e \cdot V \quad (4)$$

Donde:

m = Masa de biosorbente, en (g),

V = Volumen de la solución de alimentación en (L),

Y_0 = concentración de soluto adsorbido en el sorbente en proceso experimental

Y = concentración del soluto adsorbido en el sorbente en el equilibrio (mg) (g⁻¹)

C_0 = Concentración inicial del metal en la alimentación (mg) (L⁻¹).

C_e = concentración final del metal en el equilibrio.

Al graficar la variable Y de la ecuación anterior en función de C_e , el resultado es una línea recta; si se traza la isoterma de equilibrio en la misma gráfica, la intersección de ambas líneas da los valores finales en equilibrio de Y y C_e .

La cantidad de iones cromo adsorbidos (Y) por el biosorbente se cuantifican en mg Cr (VI)/g. Durante la serie de experimentos batch, las

concentraciones de Cr (VI) adsorbidas son determinados usando la ecuación de Balance de masa (Chu & Hashim, 2001), expresada como:

$$Y = \left(\frac{C_o - C_f}{W} \right) (V) \quad (5)$$

El porcentaje de absorción (%A) se calculó por la siguiente ecuación:

$$(\% A) = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) 100 \quad (6)$$

Donde:

Y = capacidad de adsorción de Cr (VI), ug/g

Co= Concentración Inicial de Cr (VI), mg/L

Cf = Concentración final de Cr (VI), mg/L

V = volumen de la solución (L)

W = masa de biosorbente (BS), g.

(Traybal. 1986.)

2.5.2. Adsorción en columna de lecho fijo

Método muy usado para la adsorción de solutos de líquidos o gases, en lecho fijo. Un adsorbente de lecho fijo es una columna cilíndrica vertical rellena con partículas del adsorbente, el fluido que contiene el soluto se hace descender a través del lecho empacado a una tasa de flujo constante y la cantidad retenido en la columna aumenta con el tiempo (Doran, n.d.). La situación es más compleja que la de un simple proceso por lotes de tanque agitado que alcanza el equilibrio. En el proceso de lecho fijo son importantes las resistencias a la transferencia de masa que se lleva a cabo en un estado no estacionario. La eficiencia depende de la dinámica global y del equilibrio del sistema, (Guzmán. *et al.*, 1992).

La Figura 2, muestra la operación de un adsorbente de lecho fijo con fluido descendente. Xirdam, Bonet, (2000).

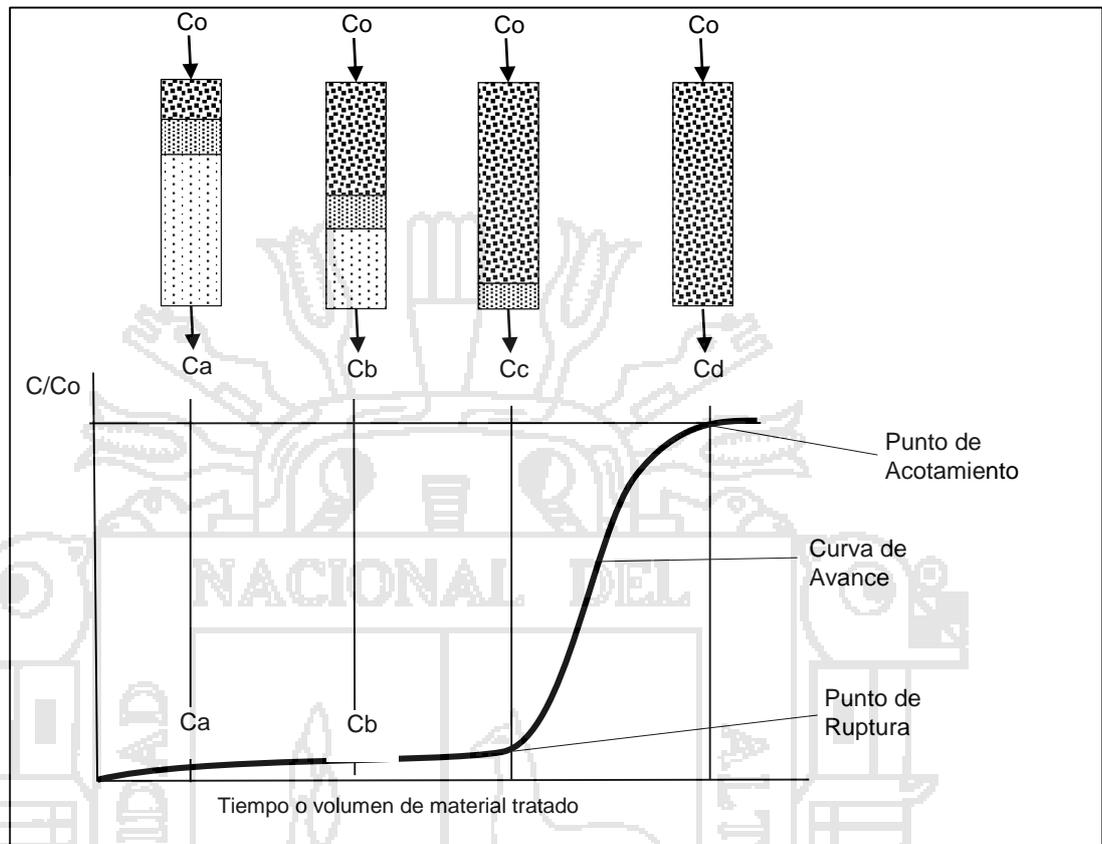


Figura 2. Proceso de adsorción en lecho fijo
Fuente: Doran, (1998).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Descripción del Método. Se aplicó el método de investigación experimental a nivel de Laboratorio, mediante procedimientos rigurosos de orden lógico que nos permite evaluar los valores de los objetivos e hipótesis planteados

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE EUCALIPTO (*Globulus labill*).

- Hoja: De disposición alternas
- Forma: lanceolada entre 4 – 14 cm, promedio de longitud
- Borde: entero
- Nervadura: broquidodroma
- Ápice: acuminado y base cuneada, de 2.5 cm. x 14 cm (promedio).
- Consistencia: coriácea, posee "heterofilia", es decir presentan en el mismo árbol distinto y diferente sus hojas - jóvenes (opuestas, dentadas y acorazonadas) - adultas (alternas, pecioladas, falciformes y acuminadas).

- Flores: axilares, solitarias o en grupos de 2-3. color blanco, cáliz de 4-5 sépalos connados, corola de 4-5 pétalos libres, estambre numerosos de color blanco, ovario ínfero.
- Fruto: es una cápsula campaniforme cubierto de un polvo blanquecino

3.2. OBTENCIÓN DE LA BIOMASA (BE) DE HOJAS DE EUCALIPTO (*Globulus labill*).

- Preparación de la Biomasa Lignocelulósica

El estudio empleó hojas sueltas del árbol de eucalipto (*Globulus labill*) cuyo muestreo y acondicionamiento de la materia prima proceden del bosque de la ciudad universitaria de la Universidad Nacional del Altiplano Puno UNA-Puno.

Se muestreo 4 Kg de hojas del árbol de eucalipto previamente homogenizadas los que se sometieron a operaciones de limpieza y selección (se considera el retiro de impurezas como son tierra, semillas y sustancias extrañas), lavado con agua de pH neutro y desionizado, secado a temperatura ambiente en sombra con aireación natural y luego sometido a molienda y tamizado en malla de tamiz estándar de la serie Tyler de 0,495 mm de abertura (McCabe – Smith, 2001).

3.3. PROCESAMIENTO DEL BIOSORBENTE (BSE) DE HOJAS DE EUCALIPTO (*Globulus labill*)

Una vez que se dispone de la biomasa (BE) de las hojas residuales del árbol de eucalipto tamizado a granulometría de 0,495 mm, se realizó el balance de materia y su acondicionamiento para la obtención del biosorbente según método descrito por Horsfall., *et al.*, (2003), que comprende la etapa de activación de la biomasa lignocelulósica.

a. Activación Ácida de la Biomasa

Se toma 1 000 g de la biomasa (BE) de granulometría de 0,495 mm, el que se somete a un proceso de tratamiento de activación química, que comprende la sumersión en exceso en una proporción de 2 volúmenes de biomasa BS, en 3 volúmenes de solución de ácido nítrico HNO_3 [0,3M] de concentración; con una agitación a 30 rpm por un tiempo de 30 minutos y luego puesto en reposo por 24 horas; seguido de un decantado y su posterior filtración y lavado con agua desionizada hasta pH 6,0; posteriormente secado a temperatura ambiente por cuatro días y de esta manera se obtiene la biomasa lignocelulósica activada (BSE). Ver diagrama de flujo en la figura 3



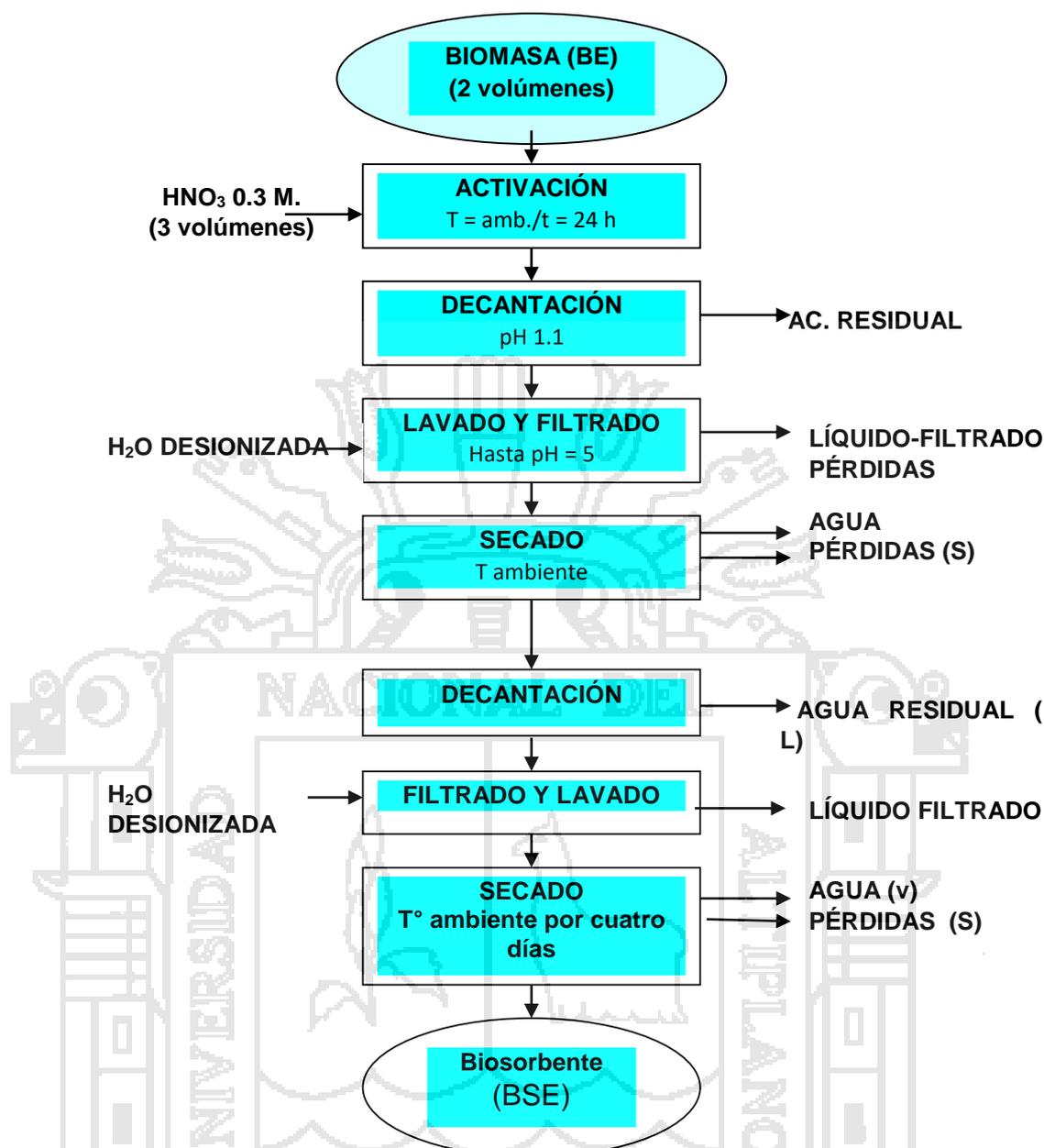


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención del biosorbente (bse) de hojas de eucalipto (*globulus labill*)

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA (BE)

Se determinaron componentes de cenizas, fibra, grado de hinchamiento, tamaño de granulometría, densidad aparente, pH y grupos funcionales.

3.4.1. Cenizas

La determinación de las cenizas totales se realizó por método gravimétrico, descrito por Methods of Analysis de la AOAC, (2004), que comprende la calcinación de 2 g de muestra de biomasa (BE) a temperatura de 600 °C, hasta alcanzar peso constante (cenizas blancas), libres de carbón (residuo inorgánico). Los cálculos se realizaron según:

$$\% \text{ Cen} = \left(\frac{C}{S} 100 \right) \quad (7)$$

Donde:

S: Peso de la muestra seca (g)

C: Peso de la muestra calcinada (g)

Determinaciones por duplicado y reportado el promedio aritmético

3.4.2. Fibra

El contenido de fibra bruta de la muestra de la (BE), se determinó de acuerdo a la Norma Técnica Nacional 209.074

1. Tomar una muestra de 10 g de la BE finamente pulverizado, el que se sometió al proceso de desengrasado en solvente hexano, mediante la técnica de soxhlet.
2. En un vaso de precipitados de 400 ml, pesar 2 g de la BE desengrasado (P1), agregar 200 ml de H₂SO₄ al 1,25%
3. Cubrir el vaso de precipitados con luna de reloj y llevar a ebullición por 30 minutos. Reponer las pérdidas de volumen con agua destilada, las que se perdieron durante la ebullición.
4. Filtrar la solución caliente a través de papel filtro, lavando perfectamente el residuo con agua destilada.

5. El residuo del papel filtro arrastrar a un vaso de precipitados con ayuda de 100 ml de agua destilada caliente y añadir al vaso 100 ml de solución de NaOH al 2,5%. Hervir por 30 minutos y reponer las pérdidas de volumen con agua destilada.
6. La solución anterior, filtrar en papel filtro previamente pesado y arrastrar con agua destilada caliente los restos que quedaron adheridos en las paredes del vaso de precipitados y continuar lavando los residuos del papel filtro hasta reacción alcalina (usar papel indicador universal) y colocar en un pesa filtros y desecar a 105 °C en una estufa por tiempo hasta peso constante (P2).

7. Cálculos:

$$\% \text{ Fibra} = \left(\frac{P_2}{P_1} 100 \right) \quad (8)$$

3.4.3. Densidad aparente

La densidad aparente de la (BE), se determinó por método gravimétrico, consistió en pesar en una balanza analítica, una cantidad de G (g) de la (BE) el que se somete a una caída libre en el interior de una probeta graduada de 100 ml y medir el volumen V (ml) que ocupa la biomasa; operación a temperatura ambiente. (Ahmedna., *et al* , 1997)

$$\text{Densidad (apar)} = \frac{G}{V} \quad (9)$$

3.4.4. Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento de la (BE); se determinó por procedimiento propuesto por Chaga, (2001):

1. Empacar la (BE) en probeta graduada, hasta una altura de 10 cm.

2. Trasvasar este volumen de la (BE) en un vaso de precipitados.
3. Adicionar agua desionizada en exceso y agitar moderadamente con una varilla de vidrio.
4. Dejar en reposo por 24 horas y medir el cambio de volumen.
5. El porcentaje de hinchamiento se determinó por la siguiente

formula:

$$\%H = \frac{(V_f - V_i)}{V_i} 100 \quad (10)$$

Donde:

%H: Porcentaje de hinchamiento.

V_i: Volumen inicial del biosorbente seco, ml.

V_f: Volumen final del biosorbente hidratado, ml.

3.4.5. pH de la (BE)

El pH de la (BE) se determinó por método potenciométrico, según Ahmedna (1997), para el cual se pesó 1 g de (BE) en un vaso de precipitados y se adicionó 100 ml de agua destilada desionizado. Se llevó a ebullición y se filtró en caliente. En la solución fría se determinó el pH por el potenciómetro.

3.4.6. Lignina y Celulosa

La lignina y la celulosa se determinaron por métodos gravimétricos, basado por Methods of Analysis de la AOAC, (2004),

3.4.7 Grupos funcionales activos

Los grupos funcionales activos de la biomasa (BE) fueron caracterizados por medio de la técnica instrumental de Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (FTIR). Determinaciones realizadas en

laboratorios de Análisis Químico, Consultoría e Investigación (LABICER – UNI - LIMA) de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima. Se utilizó el equipo Espectrofotómetro de Infrarrojo (IR) Perkin Elmer, Frontier. Los espectros graficados nos indican los grupos funcionales procedentes de las vibraciones de alargamiento en la escala de número de onda (cm^{-1}) (vs) %T (%Transmitancia). Los espectros de la biomasa (BE) se muestran en la figura 4

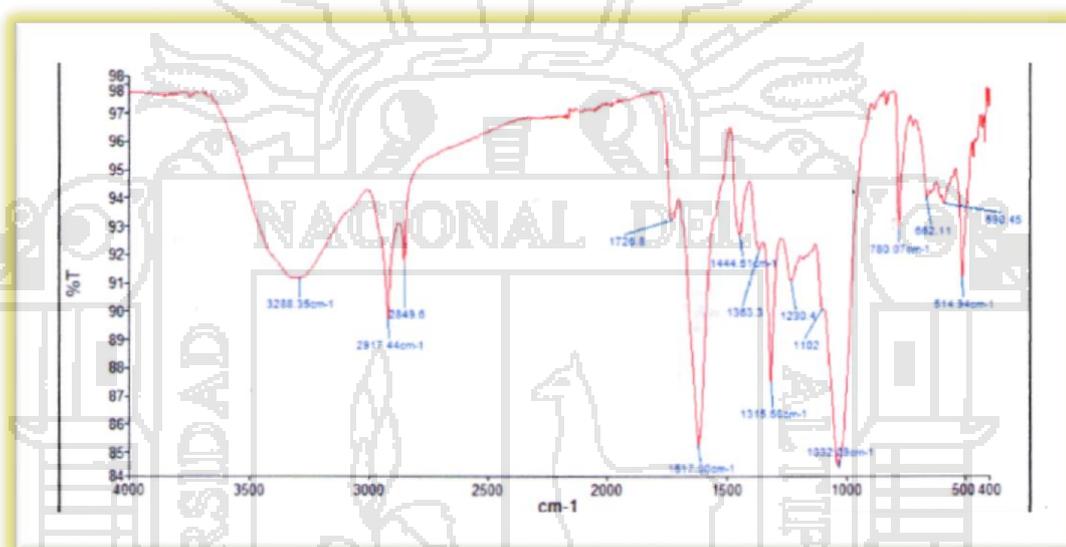


Figura 4. Espectro de grupos funcionales activos de la biomasa (BE) de hojas de eucalipto (*globulus labill*) – sin activación química.

FUENTE: Laboratorio de Investigación y Certificaciones LABICER – Universidad Nacional de Ingeniería – Lima Perú

La interpretación espectral de los grupos funcionales se realiza con la ayuda de cartas de biblioteca de correlación que incluye dos regiones del espectro (Pretsch, 1980).

3.5. CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE (BSE)

3.5.1. pH del biosorbente (BSE)

El pH del biosorbente (BSE) se determinó por método potenciométrico, según repórter por Ahmedna (1997), se pesó 1 g del

(BSE) en un vaso de precipitados y se adicionó 100 ml de agua destilada desionizado. Se llevó a ebullición y se filtró en caliente. En la solución fría se determinó el pH por método potenciométrico.

3.5.2. Grupos funcionales activos del biosorbente (BSE)

La muestra del (BSE) se caracteriza por ser producto de la preparación de la activada química de la biomasa (BS) en medio ácido con HNO_3 , por lo que se tienen nuevos grupos funcionales transformados. Los grupos funcionales activos de la biomasa (BSE) fueron caracterizados por medio de la técnica instrumental de Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (FTIR), análisis realizados en los laboratorios de Análisis Químico, Consultoría e Investigación (LABICER) de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima. El análisis de la muestra sólida del (BSE) se realizaron con el espectrofotómetro de IR en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 2 cm^{-1} , del Modelo Espectrofotómetro de Infrarrojo (IR) Perkin Elmer, Frontier. Los espectros graficados nos indican los grupos funcionales procedentes de las vibraciones de alargamiento graficados en la escala de número de onda (cm^{-1}) (vs) % T (% Transmitancia). La interpretación espectral de los grupos funcionales se realiza en dos regiones del espectro (Pretsch, 1980).

En la figura 5 Se muestran los espectros de la muestra del (BSE) previamente activado en medio ácido y analizado por (IR) por transformada de Fourier (FTIR).

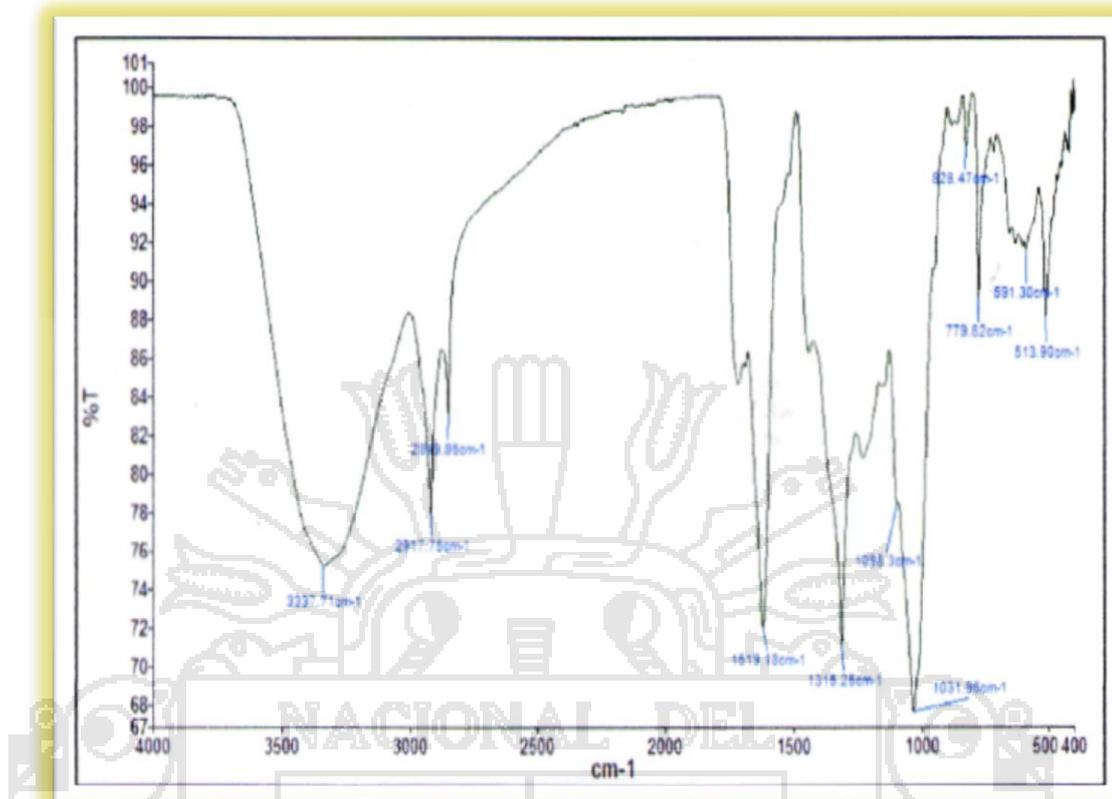


Figura 5. Espectro de grupos funcionales activos de la biomasa (BE) de hojas de eucalipto (*globulus labill*) – con activación química

FUENTE: Laboratorio de Investigación y Certificaciones –Universidad Nacional de Ingeniería – Lima Perú

3.6. DETERMINACIÓN DEL CROMO Cr (VI)

El cromo hexavalente se determinó por el método de espectrofotometría por reacción con 1,5-difenilcarbazida en solución ácida, en esta se produce un complejo de color rojo violeta, reacción muy sensible, cuya absorptividad molar basada en el cromo hexavalente es de $40\ 000\ \text{L} \cdot \text{g}^{-1}$, a una longitud de onda de 540 nm (Standard methods for the Examination of Water and Wastewater.1998). Los análisis se realizaron utilizando un espectrofotómetro UV/VIS Marca/Modelo: UNICO/SQ2802E; para la determinación cuantitativa del Cr (VI) en soluciones líquidas, previamente se debe determinar la curva de

calibración de una Solución Stock de cromo (VI) a partir del reactivo (QP) dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) disuelto en agua reactiva para una concentración de $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr (VI); de la solución stock se preparó la solución estándar de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr (VI), y de esta se preparó la curva estándar, con concentraciones de $0,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr (VI). En función a la curva estándar se determinaron las concentraciones de cromo en las muestras del agua residual industrial.



Figura 6. Desarrollo de color en diferentes concentraciones de cromo Cr (VI) para curva estándar y análisis por espectrofotometría

Fuente: Elaboración propia Laboratorio control de calidad FIQ UNA-Puno

En la figura 6 y 7 se muestran, el desarrollo de color de la curva estándar y la curva estándar respectivamente para la determinación de Cr (VI).

ESPECTROFOTOMETRO UV/VIS/IR Marca/Modelo: UNICO/SQ2802E

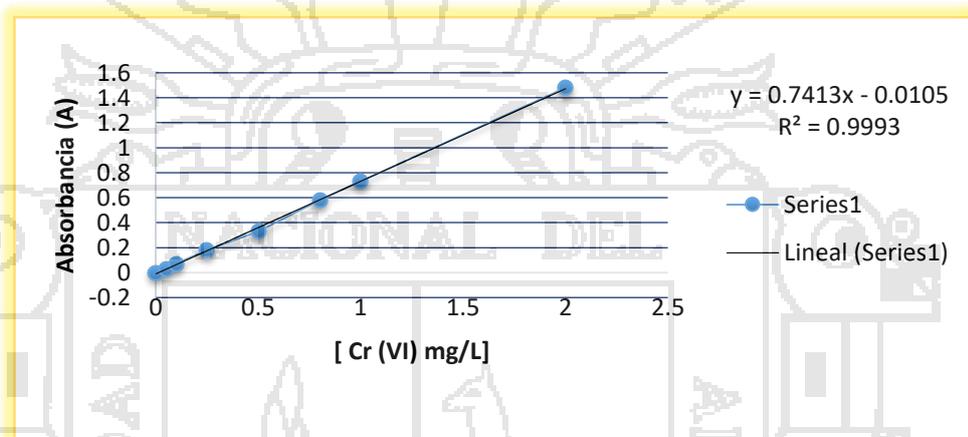


Figura 7. Curva estandar para evaluar concentraciones de cromo Cr (VI) por espectrofotometria

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

3.7. PROCESO DISCONTINUO BATCH PARA BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI)

Las determinaciones experimentales en proceso discontinuo o batch han utilizado equipos de control en laboratorio consistente en:

- Agitador magnético termostatzado con control de temperatura.
- Vasos Erlenmeyer de 400 mL.
- Balanza electrónica de 06 dígitos en g.
- pH-metro.
- Equipo de filtración con papel.
- Espectrofotómetro UV-VIS-IR.

Las determinaciones y evaluaciones del Cr (VI), en muestras de soluciones líquidas estándar y de aguas residuales industriales para remoción del cromo hexavalente, se tomaron soluciones líquidas estándar de Cr (VI) con concentración inicial (C_0) de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y muestras de agua residual industrial, en un volumen de 100 mL, en vasos erlenmeyers, en el cual se le adiciona 0,3 gramos del biosorbente BSE, con control de pH a 3, seguidamente, sometidos a agitación a 200 rpm, por 30 minutos a una temperatura de 25°C y sometido a sedimentación, seguidamente se extrae la fase líquida por filtración en papel filtro para determinar en estas muestras la concentración final (C_f) de cromo Cr (VI) por espectrofotometría (UV-V-IR) a una longitud de onda de 540 nm en celdas de 10 ml de volumen, por el método de difenilcarbazida.

Seguidamente detallamos las diferentes evaluaciones de la biosorción de cromo Cr (VI)

3.7.1. Biosorción de cromo Cr (VI)

Para las evaluaciones de la biosorción de cromo Cr (VI) de soluciones líquidas estándar, se han tomado soluciones de cromo Cr (VI) con concentración inicial (C_0) de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y muestras de aguas residuales industriales (por duplicado), en un volumen de 100 mL, con interacción de 0,3 g de Biosorbente (BSE) de hojas residuales del eucalipto (*glóbulos Labill*), con tamaño de partícula de 0,495 mm, ajustado a un pH 3, con tiempo de agitación por 30 minutos a 200 rpm, a temperatura de 25°C , luego se pone en reposo por un breve tiempo y se filtra en papel filtro del cual se aprovecha la solución líquida para el análisis por espectrofotometría por el método de difenilcarbazida

3.7.2. Influencia de la masa del biosorbente en remoción del Cr (VI)

De las evaluaciones para la biosorción del cromo Cr (VI) de soluciones líquidas estándar, se tomaron 10 diferentes pesos del biosorbente (BSE), con acondicionamiento de volúmenes de soluciones, pH, tiempo y temperatura de agitación establecidos para la biosorción del cromo Cr (VI), en el cual se tuvo el mejor rendimiento para la remoción del cromo Cr (VI), la masa de 0,3 gramos del biosorbente, cantidad que se toma para posteriores evaluaciones de biosorción tanto para soluciones estándar y muestras de agua residual industrial.

3.7.3. Influencia del pH en la remoción del Cr (VI) por biosorción

De la evaluación de 10 diferentes pruebas de pH para la biosorción del cromo Cr (VI) de soluciones líquidas estándar con acondicionamiento de volúmenes de soluciones, cantidad de biosorbente BSE, tiempo y temperatura de agitación establecidos para la biosorción del cromo Cr (VI), se tuvo el mejor rendimiento de pH 3 para la remoción del cromo Cr (VI), pH que se tomara para posteriores evaluaciones de biosorción tanto para soluciones estándar y muestras de agua residual industrial.

3.7.4. Influencia del tiempo de equilibrio en la biosorción de Cr (VI)

El tiempo óptimo evaluado para la adsorción del cromo (VI) de soluciones acuosas estándar fue de 30 minutos con acondicionamiento de volúmenes de soluciones, cantidad de biosorbente BSE, pH, tiempo y temperatura de agitación establecidos para la biosorción del cromo Cr

(VI), considerándose dicho tiempo para las demás evaluaciones experimentales.

3.7.5. Influencia de la temperatura en la biosorción de Cr (VI)

La temperatura óptima para la remoción de cromo Cr (VI), fue de 25 °C, con acondicionamiento de volúmenes de soluciones, cantidad de biosorbente BSE, pH, y tiempo de agitación establecidos para la biosorción del cromo Cr (VI), considerándose dicha temperatura para las demás evaluaciones experimentales.

3.7.6. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)

Los procesos de biosorción, son dependientes del tamaño de la partícula del bioadsorbente para la remoción de cromo Cr (VI) tuvo el mejor rendimiento las partículas de tamaño de 0,495 (mm) a las condiciones establecidos para la biosorción del cromo Cr (VI).

Las determinaciones del cromo Cr (VI) para biosorción por el BSE, en proceso discontinuo batch, se realizaron en los laboratorios de: Laboratorio Analítico del Sur. Arequipa, Laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano Puno.

La determinación de la cantidad de iones cromo Cr (VI) adsorbidos (Y); expresados en mg Cr. g⁻¹ de biosorbente, durante la serie de evaluaciones experimentales, fueron determinados por medio de la ecuación de Balance de masa, expresada por la siguiente ecuación (Chu y Hashim, 2001):

$$Y = \frac{(C_o - C_f)}{m} V \quad (11)$$

La determinación del porcentaje de adsorción (%A) se determinó por la siguiente ecuación:

$$\%A = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (12)$$

Donde:

Y = capacidad de adsorción de Cr (VI), mg· g⁻¹

C_o = concentración Inicial de Cr (VI), mg· L⁻¹

C_f = concentración final de Cr (VI), mg· L⁻¹

V = volumen de la solución, L.

m = masa del biosorbente (BSE), g.

En el cuadro 3 se muestra el plan experimental para el proceso de adsorción discontinuo batch.

Cuadro 3. Matriz para proceso de biosorción discontinuo batch a diferentes pesos del biosorbente (BSE)

N	Co	Cf	%A	Y
1	05,50			
2	12,50			
3	15,50			
4	20,00			
5	25,00			
6	30,00			
7	38,00			
8	41,40			
9	43,00			
10	52,00			

Condiciones de trabajo:

N: N° de experimento

Co: [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)

Cf: [Cr (VI)] final o [equilibrio], mg· L⁻¹)

%A: % adsorción o remoción de Cr (VI)

pH: 3

Y: capacidad adsorción Cr (VI) en (mg· g⁻¹)

V: 1000 mL. Volumen solución

T: 25°C, Temperatura de trabajo

N: 200 rpm, Velocidad Agitación

t: 30 min, Tiempo de agitación

[BSE]: 3g· L⁻¹ [Biosorbente]

Tamaño: 0,495(mm), del biosorbente

3.8. AJUSTE AL MODELO DE EQUILIBRIO

El proceso de biosorción se desarrolla entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (solvente), si existe una afinidad entre el sorbente y el sorbato este último es atraído hacia el sólido sorbente y enlazado por diferentes mecanismos, continuando el proceso hasta que se establezca un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido a una determinada concentración final en la fase líquida. Geankoplis, (1998), indica que este equilibrio de biosorción es descrito por modelos matemáticos (isotermas de adsorción) que relacionan la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura y pH constante, tal como describe la formula (4).

Para las pruebas de equilibrio se han tomado diferentes concentraciones iniciales de cromo Cr (VI) de 5,50 a 52,00 mg· L⁻¹, tal como se describe en el cuadro 49 y figura 57 de nube de puntos para la isoterma de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI).

Para la evaluación de equilibrio se han ajustado a dos isotermas de adsorción: Ajuste al modelo de equilibrio de Isotermas de Freundlich y de Langmuir (Volesky y Holan, 1995), cuyas expresiones matemáticas correspondientes son:

- **Isotermas de Freundlich**

La concentración de equilibrio de adsorción se puede expresar mediante una relación de tipo potencial entre el soluto adsorbido y la concentración de equilibrio que se expresa por:

$$Y_e = K_f C_e^{1/n} \quad (12)$$

Donde:

Y_e : Cantidad de Cr (VI) retenido por unidad de masa del sorbente, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : Concentración de equilibrio de Cr (VI) en la fase líquida, ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

K_f : Constante de equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)^{1/n}

n : Constante de afinidad entre sorbente y el sorbato.

Esta ecuación se puede linealizar tomando logaritmos:

$$\log(Y_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (13)$$

Al representar $\log(Y_e)$ frente a $\log(C_e)$, los valores de la pendiente y la ordenada en el origen nos dan a conocer los valores de las constantes de la isoterma (K_f) y (n) respectivamente. El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen distintas afinidades, primero se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente el resto va ocupando y se asume que la unión es de tipo físico.

- **Isotermas de Langmuir**

En este modelo la atracción entre los iones del Cr (VI) y la superficie del sorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas de Van der Waals) y se asume que la adsorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente (Davis y Col. 2003). La isoterma de Langmuir es representada por:

$$Y_e = \frac{b(Y_m)(C_e)}{1+b(C_e)} \quad (14)$$

Donde:

Y_e: Cantidad de Cr (VI) retenido por masa del sorbente, (mg· g⁻¹)

C_e: Concentración de equilibrio de Cr (VI) en fase líquida, (mg· L⁻¹)

Y_m y b: Constantes de Langmuir relacionadas con la máxima capacidad de sorción para una mono capa completa, (mg· g⁻¹) y la afinidad entre sorbente y sorbato (L· mg⁻¹) respectivamente.

La ecuación anterior se puede linealizar de la forma siguiente:

$$\frac{C_e}{Y_e} = \frac{1}{Y_m(b)} + \frac{C_e}{Y_m} \quad (15)$$

De la representación gráfica ($\frac{C_e}{Y_e}$) frente a (C_e) se obtiene una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen, determinan los valores de los parámetros Y_m y b .

La isoterma de Langmuir pueden ser representadas por una constante adimensional llamada factor de separación o de equilibrio, RL , definida por la expresión siguiente:

$$RL = \frac{1}{1+b(C_i)} \quad (16)$$

Donde:

b : Constantes de Langmuir

C_i : Concentración inicial de Cr (VI) en (mg· L⁻¹).

RL indica el tipo de isoterma Y para valores entre 0 y 1 la adsorción es favorable:

Si $RL = 0$ El sistema isotérmico es irreversible

Si $0 < RL < 1$ El sistema isotérmico es favorable

Si $RL = 1$ El sistema isotérmico es lineal

Si $RL > 1$ El sistema isotérmico es desfavorable, debido a que la biosorción del metal no es significativo. (Aravindhan., *et al*, 2004) y (Namasivayam y Höll, 2004).

3.8.1. Ajuste al modelo de equilibrio del proceso de adsorción

El Ajuste al Modelo de Equilibrio del proceso de adsorción para el presente trabajo de investigación, se ha determinado teniendo la siguiente metodología:

- a. Se grafica la nube de puntos con los datos (Y : $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) versus (C_e : $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) para la isoterma de adsorción Batch a diferentes concentraciones de Cr (VI).
- b. Se linealizó las expresiones matemáticas de los modelos de Freundlich y Langmuir, ecuaciones (23) y (15)
- c. Se graficó los datos (Y) versus (C_e); ($\text{Log } Y$) versus ($\text{Log } C_e$); ($1/Y$) versus ($1/C_e$), correspondientes a las formas lineales de cada modelo de adsorción de Freundlich y Langmuir.
- d. Se graficó al ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich y Langmuir, para los tiempos de (0 a 70 minutos) a tres diferentes temperaturas de (20°C , 25°C y 30°C), para la adsorción de Cr (VI) de concentración de ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), para un peso de (0,3 g) de biosorbente, a pH (3).
- e. Se analizó cada uno de los gráficos, seleccionando como modelo de adsorción, el gráfico cuyo coeficiente de determinación (R^2) se aproxime más a la unidad.

Con el modelo de Langmuir se determinó la capacidad máxima de adsorción (Y_{max}) y la constante de equilibrio (K).

3.8.2. Obtención de parámetros termodinámicos a partir del modelo de Langmuir

Los valores obtenidos para la constante (b) del modelo de Langmuir (Banat y Al-Ashet, 2000), (Krishnan y Anirudhan, 2003) se utilizan para calcular los cambios de entalpía (H), energía libre (G), y entropía (S), de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$\Delta G = R T (\ln b) \quad (16)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (17)$$

Donde:

R: constante universal de los gases, $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

T: Temperatura, K

3.9. MODELO CINÉTICO DE LA BIOSORCIÓN

La evaluación cinética del proceso de biosorción admite determinar la velocidad a la que los iones metálicos son adsorbidos en medio acuoso por el biosorbente; existen diferentes modelos cinéticos para el proceso de biosorción que involucran reacciones químicas entre grupos funcionales del sorbente i los iones metálicos, reacciones de intercambio iónico y de formación de complejos, acompañados de un proceso de transferencia de materiales de iones metálicos y del adsorbente en la fase líquida, a sí mismo se tiene la difusión desde la fase líquida hasta la superficie del sólido adsorbente y la difusión en el interior de los macro poros o de micro poros adsorbentes (Ho., *et al* . 2001), (Lee., *et al* . 1995). Los procesos de biosorción se caracterizan por llevarse a cabo en dos fases: Una fase inicial en la que el proceso se produce de forma rápida y una segunda fase en la que la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio (Namasivayam y Col, 2004), (Ho., *et al*, 1992).

La cinética de adsorción del cromo Cr (VI) por el biosorbente (BSE) fue analizada por tres modelos cinéticos de: pseudo primer orden, de segundo orden y pseudo segundo orden.

A. Ecuación de Pseudo Primer Orden

La ecuación matemática correspondiente a la cinética de pseudo primer orden (Lagergren.1898), se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, la cual en términos de velocidad de reacción se expresa por:

$$\frac{dY_t}{dt} = k_1 (Y_e - Y_t) \quad (18)$$

Donde:

- Y_e cantidad adsorbida en el equilibrio y Y_t cantidad adsorbida en un tiempo t , en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
- k_1 constante de velocidad de pseudo primer orden, min^{-1}

Integrando (18) entre condiciones de límite $t = 0, Y_t = 0$ y $t = t, Y_t = Y_t$, se obtiene

$$\log \left(\frac{Y_e - Y_t}{Y_e} \right) = -\frac{K_1}{2,303} t \quad (19)$$

Representando los valores de $\log ((Y_e - Y_t)/Y_e)$ frente a t , a partir de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de velocidad k_1 .

B. Ecuación de Segundo Orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (2000). En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente. La cinética de segundo orden puede ser expresada por:

$$\frac{dY_t}{dt} = k_2 (Y_e - Y_t)^2 \quad (20)$$

K_2 es la constante de velocidad de segundo orden, g. mg⁻¹ min⁻¹.

Integrando la ecuación entre límites $t = 0$, $Y_t = 0$ y $t = t$, $Y_t = Y_t$, se obtiene

$$\frac{1}{Y_e - Y_t} = \frac{1}{Y_e} + k_2 t \quad (21)$$

Representando $[1/(y_e - y_t)]$ frente a t , a partir de la pendiente se obtiene el valor de la constante k_2 .

C. Ecuación de Pseudo-segundo Orden

La cinética de pseudo-segundo orden es una forma modificada de la ecuación de segundo orden que puede ser obtenida a partir de la misma expresión (Ho y Mckay, 2000)

$$\frac{dY_t}{dt} = k_{s2} (Y_e - Y_t)^2 \quad (22)$$

Donde:

K_{s2} es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g. mg⁻¹ min⁻¹

Integrando esta ecuación entre los límites $t = 0$, $Y_t = 0$ y $t = t$, $Y_t = Y_t$, y reagrupando términos, se obtiene

$$\frac{t}{Y_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Y_e} t \quad (23)$$

Donde:

$h = k_{s2} Y_e^2$ es la velocidad de sorción inicial, mg. g⁻¹. min⁻¹

Representando t/y_t frente a t , se puede obtener, a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen, los valores de Y_e y k_{s2} , respectivamente.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el presente capítulo, se dan a conocer a través de cuadros y figuras los resultados de las determinaciones realizadas, la interpretación de los mismos y la discusión basada en la contrastación de los resultados con el fundamento teórico conceptual.

4.1. OBTENCIÓN DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (BE)

La obtención de la biomasa lignocelulósica (BE) comprendió las operaciones de limpieza, selección, lavado, secado y molienda, se trató una muestra homogenizada de 1000 g de hojas de eucalipto (*Globulus labill*), del cual se obtuvo 0,900 Kg de (BE).

En la Figura 8, se muestra el balance de materia y la obtención de la BE. De los resultados se puede indicar que se dispone de una gran cantidad de biomasa lignocelulósica (BE), con pérdidas de operación mínimas del 10 % y por lo tanto los residuos de deshecho de las hojas del eucalipto son aprovechados casi en su integridad para obtener la BE.

El rendimiento (Re) de la obtención de la biomasa lignocelulósica (BE) respecto al peso total de las hojas residuales de eucalipto (*Globulus labill*), fue de:

$$Re(1) = \frac{0,900 \text{ kg}}{1 \text{ kg}} \times 100 = 90,00 \%$$

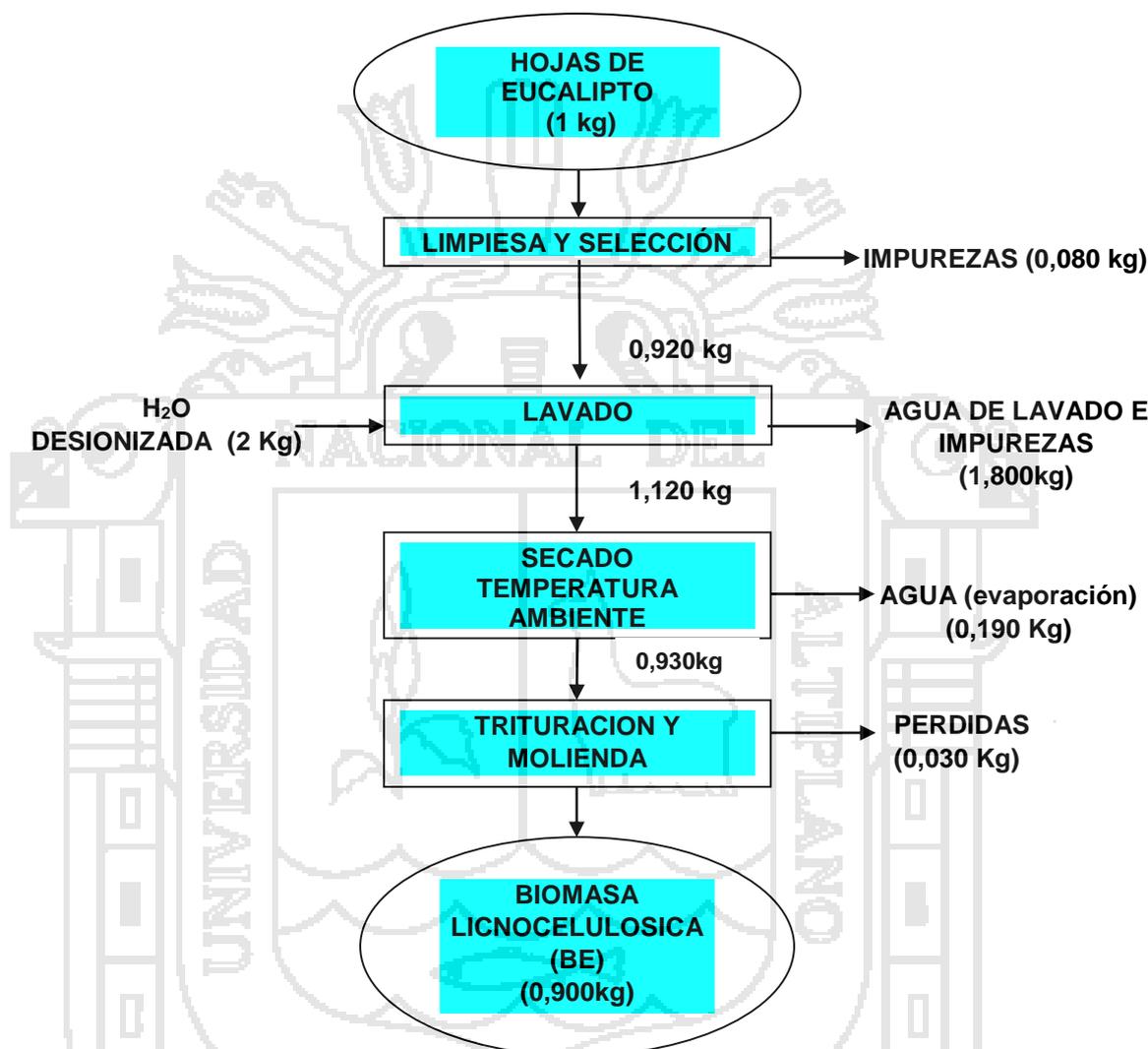


Figura 8: Balance de materia en la obtención de la biomasa lignocelulosica (BE) de hojas de eucalipto (*Globulus labill*)

4.1.1. Caracterización de la biomasa lignocelulosica (BE)

a) Análisis granulométrico

Para determinar el tamaño de granulometría de la biomasa lignocelulósica (BE), esta se sometió a molienda y su posterior tamizado. Los resultados se presentan en el cuadro 4.

Cuadro 4. Rendimiento por tamizado de la biomasa (BE) por tamaño de partículas

MASA BIOSORBENTE (g)	TAMAÑO DE PARTICULAS (μm)	MASA (g)	RENDIMIENTO POR TAMAÑO (%)
875,00	833	Retenido: 262,50	30
	495	Retenido: 525,00	60
	351	Retenido: 43,75	05
	246	Retenido: 26,25	03
	175	Perdidas: 17,50	02
875,00		875,00	100

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno.

Del tamizado de la biomasa (BE), el tamaño de las partículas de mayor retención fue en la malla de 495 μm con un 60% de la biomasa BE retenido; bajo estas consideraciones de tamaño de granulometría de la biomasa (BE) se tomó también para el biosorbente (BSE), en muchos casos el tamaño de la granulometría decide la distribución de los componentes de lignina, celulosa y hemicelulosa consecuentemente de estas observaciones se puede afirmar que la capacidad de adsorción de un biosorbente puede ser diferente según el tamaño de partícula.

Demirbas., *et al*, (2004), determinaron la influencia del tamaño de partículas en proceso de adsorción batch y concluyen que la remoción se incrementó al disminuir el tamaño de partículas del adsorbente, por tener áreas superficiales grandes y los tiempos para el equilibrio son menores. Comparando a recomendaciones de los fabricantes de carbón activado utilizado como adsorbente, estos son considerados en dos tamaños, polvo y granular. El carbón activado en polvo < a 500 μm su

uso es adecuado para proceso de adsorción batch y con partículas granulares > a 800 μm son adecuados para proceso de lecho fijo continuo. Para la investigación, la adsorción es en sistema discontinuo batch, con partículas de biomasa (BS) de 495 μm , referencias recomendados por Demirbas, (2004).

b. Cenizas

El contenido de cenizas en la biomasa (BE) se exponen en el cuadro 5.

Cuadro 5. Determinación de cenizas de la biomasa (BE)

MUESTRA SECA	CENIZAS (g)	CENIZAS (%)
0,995	0,069	6,934
0,989	0,068	6,875
PROMEDIO		6,904

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

La determinación de cenizas de la biomasa (BE), explicar la cantidad de residuo inorgánico o de minerales presentes en la (BE), generalmente constituidos por calcio, fósforo, potasio, magnesio y sodio, etc. con alto contenido de calcio. Buitrago, (1990); resultados similares se encontraron en los palos de hierba mate y cascara de la semilla de *Mirabilis jalapa*, tal como reportaron. Basso y Cukierman, (2004) determinaron cenizas del 1,7 % en la cascara de castaña, (*Bertholletia excelsa*), e indican que tienen un menor contenido de minerales.

Hidalgo. (2004), indica que el contenido iónico total en los biosorbentes están relacionados con el contenido de cenizas. El ITINTEC, (1985). Indica que el % de cenizas del carbón activado granular comercial debe ser admitido hasta un 12%, ya que cantidades mayores tienen aporte mínimo en la adsorción debido a los minerales presentes en la biomasa que compiten por los sitios activos del biosorbente.(Hidalgo, 2004).

c. Fibra

En el cuadro 6, se presentan los resultados de la determinación del contenido de fibra bruta en la biomasa (BE)

Cuadro 6. Determinación de fibra de la biomasa (BE)

MUESTRA (g)	FIBRA BRUTA (g)	FIBRA (%)
1,992	0,282	14,17
1,988	0,281	14,15
PROMEDIO		14,16

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

La fibra bruta de la biomasa de las hojas de eucalipto (*Globulus labill*) es comparable con el salvado de arroz (*Oriza Sativa L.*) que contiene 20% de fibra cruda, por lo tanto se tiene un importante contenido de fibra de celulosa natural. (Navas y Carrasqueño. 2000), se afirma que un buen contenido de fibra indica mayor disponibilidad de celulosa en las hojas del árbol de eucalipto, que provee una buena cantidad de grupos funcionales superficiales y el proceso de activación química en medio ácido forman las cavidades para captar iones metálicos, específicamente iones de cromo Cr (VI).

d. Densidad aparente

Resultados de la densidad aparente de la biomasa lignocelulósica (BE) se reportan en el cuadro 7.

Cuadro 7. Densidad aparente de la biomasa lignocelulósica (BE)

MASA (g)	VOLUMEN (mL)	DENSIDAD (g. mL ⁻¹)
5,15	15,15	0,339
5,04	14,90	0,338
PROMEDIO		0,338

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

e. Otras determinaciones en la Biomasa del sorbente (BE):**Lignina y Celulosa**

La fibra bruta está constituida fundamentalmente por celulosa, lignina y pentosas; ellos integran las estructuras celulares de los vegetales que proveen una buena cantidad de grupos funcionales superficiales (Hart, F.L., *et al*, 1971). En el cuadro 8, se muestra los resultados del análisis de Lignina y Celulosa en la biomasa (BE) de las hojas residuales de eucalipto.

Cuadro 8. Resultados de lignina y celulosa en la biomasa lignocelulósica (BE)

MUESTRA SECA (g)	LIGNINA		MUESTRA SECA (g)	CELULOSA	
	(g)	(%)		(g)	(%)
1.980	0,293	14,800	1,984	0,615	31,000
1.984	0,296	14,950	1,970	0,609	30,900
Promedio		14,875	Promedio		30,950

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

4.1.2. Grupos funcionales activos en la biomasa lignocelulosica (BE)

La técnica analítica por espectroscopia de infrarroja (IR) se aplica para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos (Yee, 2004), cada tipo de grupo funcional tiene un único modo de vibración molecular correspondiente a frecuencias específicas de luz infrarroja. La estructura de los grupos funcionales se determina analizando su posición, ancho e intensidad de adsorción. En la figura 9, se presentan los espectros de Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (FTIR) de la biomasa lignocelulósica (BE), en esta se

observan gran cantidad de picos de absorción, que demuestra la compleja naturaleza de la biomasa (BE), en la zona para números de onda entre $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a $400\ \text{cm}^{-1}$, y transmitancia (T%) de 84% a 98%, con picos e intensidad de vibración, de los grupos funcionales y enlaces moleculares existentes.

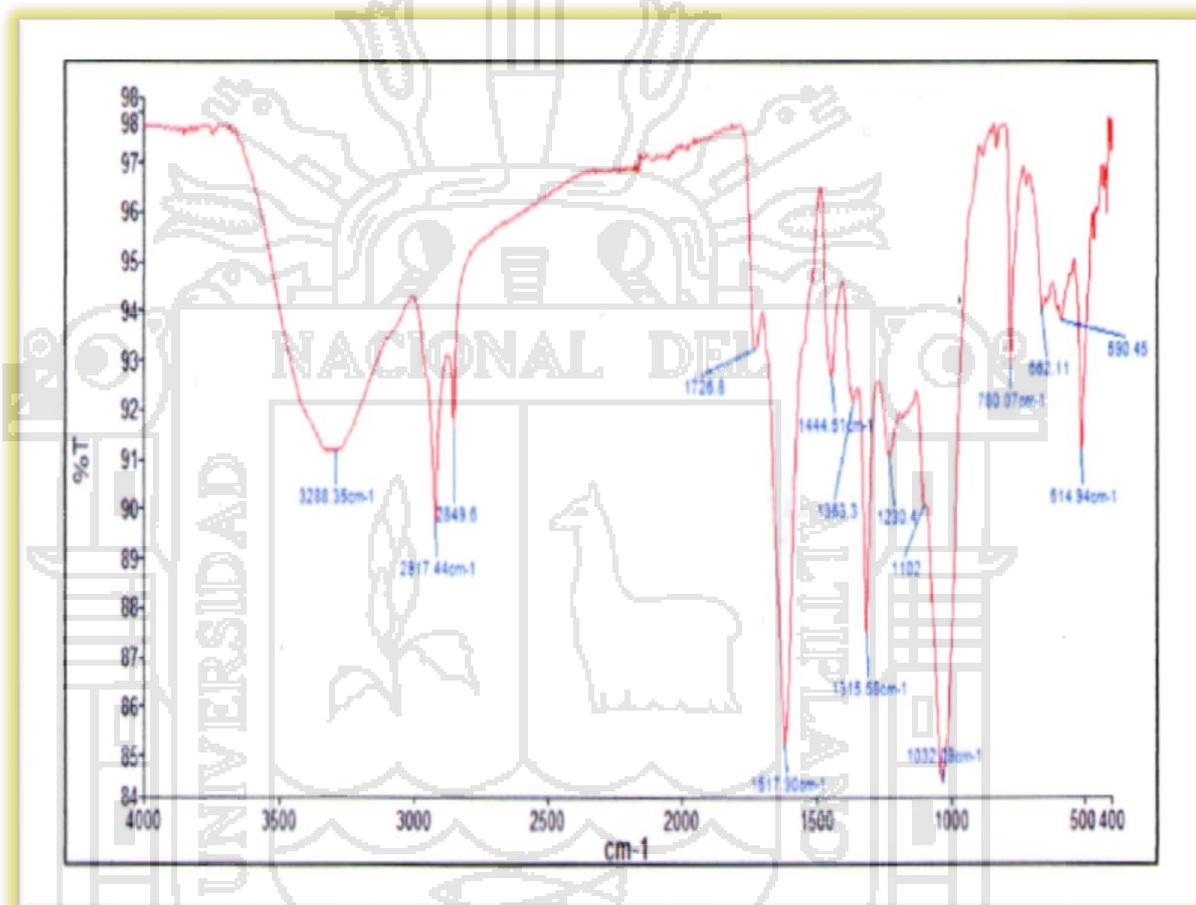


Figura 9. Espectro infrarrojo (IR) de la biomasa (BE) de las hojas de eucalipto (*Globulus labill*) sin activar

Fuente: Laboratorio de Investigación y Certificaciones–Universidad Nacional de Ingeniería – UNI – Lima Perú-2017

Del análisis de los espectros de Infrarrojo (IR) de la Biomasa Lignocelulósica (BE) describen las regiones importantes interpretadas según (Skoog y West, 1987):

- **Región de Vibración por Extensión del Hidrógeno de $3\ 700$ a $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$.** En esta extensión corresponde a las vibraciones entre un átomo

de hidrogeno y algún otro átomo enlazado a esta. La forma ancha del pico a $3\,288,35\text{ cm}^{-1}$, para una intensidad de 90,5 a 98 (%T), típico que corresponde al enlace **-OH**, característico de los polímeros que forman una sola banda. El pico $2\,917,44\text{ cm}^{-1}$, para una intensidad de 89,5 a 94 (%T), característico de vibraciones para enlaces **-CH** alifáticos. El pico de $2\,849,6\text{ cm}^{-1}$, para una intensidad de 91 a 98 (%T) vibraciones característico para alargamiento de enlaces **-CH₂**. (Labicer, UNI, 2017) El pico a $1\,726,8\text{ cm}^{-1}$, para intensidades de 93 a 94 (%T), es característico para vibraciones de grupos carbonilo de éster correspondiente a la vibración por extensión del grupo **-C-O-R**. (Skoog y West, 1987), (Chen., *et al*, 2002), (Min y Col, 2004).

El pico a $1\,617,9\text{ cm}^{-1}$ fuerte y simétrico, para una intensidad de 85 a 96 (%T), se asignan a grupos carbonilo en distintas conformaciones como **-COO⁻** y **-C=O** de diferentes compuestos orgánicos (Bai y Abraham. 2002), (Fine., *et al*, 2005), (Park., *et al*, 2005).

- **Región de Huella Digital de $1\,444,51\text{ cm}^{-1}$ a $514,94\text{ cm}^{-1}$** . Para una intensidad de 93 a 98 (%T), en esta región los espectros, con pequeñas diferencias en la estructura y distribución de los picos de absorción hace difícil asignar con claridad la constitución de una molécula para fines de identificación de la estructura molecular de la materia orgánica. (Min y Col. 2004). (Labicer, UNI, 2017). El pico de $1\,444,51\text{ cm}^{-1}$ débil y simétrico puede ser debido vibraciones de banda media de grupos **-CH₃ δ** y **-CH₂ δ**

El pico de $1\,363,3\text{ cm}^{-1}$ débil y asimétrico corresponde al grupo **-CH** (Labicer, UNI, 2017); vibraciones menores de $1\,363,3\text{ cm}^{-1}$ a $1\,315,58$

son difíciles de asignar y podría corresponder a grupos $-\text{COO}^-$ $-\text{CH}_3$ o $-\text{OH}$, también a $-\text{CN}$ de amidas (II). (Deng., *et al*, 2003), (Gibert., *et al*, 2005). El pico de $1\ 230,4\ \text{cm}^{-1}$ débil y simétrico corresponde a la vibración combinada característico del $-\text{CO}$ y presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces $-\text{C}=\text{C}$ (Gibert., *et al*, 2005). El pico de $1\ 102\ \text{cm}^{-1}$ débil y asimétrico corresponde a la vibración característico del $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Gibert., *et al*, 2005), (Deng., *et al*, 2003), (Labicer, UNI, 2017). El pico de $1\ 032,09\ \text{cm}^{-1}$ fuerte y simétrico corresponde a la vibración característico del $-\text{CO}$ alcohólico (Gibert., *et al*, 2005), (Labicer, UNI, 2017). Los picos de $780,07\ \text{cm}^{-1}$ a $514,94\ \text{cm}^{-1}$ medianamente fuertes y simétricos corresponde a la vibración característico del $-\text{CH}_n$ alifáticos o aromáticos y con frecuencias de rotación de los enlaces $-\text{C}=\text{O}$ (Deng., *et al*, 2003).

Los grupos $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{C}$ aromático, $-\text{CO}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y CH_3 caracterizados, indican la presencia de lignina, celulosa, cineol y hemicelulosa en la biomasa (BE) (Labicer, UNI, 2017). Así mismo del análisis del IR del (BE) en concordancia con Lalvani., *et al*, (2000), indica que el hidroxilo de la celulosa y los fenólicos de la lignina constituyen sitios activos para la adsorción de iones metálicos.

4.2. OBTENCIÓN DEL BIOSORBENTE (BSE)

La obtención del biosorbente (BSE), comprendió la etapa del proceso de activación química en medio ácido de la biomasa (BE), cuyo diagrama de flujo del procesamiento y su balance de materia se muestra en la figura 4.3.

4.2.1. Activación química de la biomasa (BE)

Para el proceso de activación de la biomasa (BE) se tomó 0,900 kg de la biomasa lignocelulósica, el cual se homogenizo con ácido nítrico HNO_3 0,3M, en proporción de 3 volúmenes de ácido nítrico (HNO_3) por 1 de (BE) cuyo pH fue de 1,1; activación por 24 horas. La activación con HNO_3 diluido, da lugar a la elongación de los enlaces de los biopolímeros produciendo bloqueo de los grupos hidroxilos, lo que permite su insolubilidad (Holland, 1990)

La capacidad de adsorción de iones metálicos en soluciones acuosas varía en función del número de grupos hidroxilos bloqueados. (García. *et al.* 2003), por lo que se puede interpretar que la activación en medio ácido, hace que se tenga una modificación química en el biosorbente (BE) preparado. El balance de materia del proceso de obtención del biosorbente activado (BSE), se presenta en la figura 10.

De la activación de la biomasa (BE), se tienen los resultados de:

- Rendimiento del biosorbente (BSE) respecto del peso inicial de las hojas de eucalipto (Re2):

$$\text{Re2} = \frac{0,875 \text{ kg}}{1,000 \text{ kg}} 100 = 87,50 \%$$

- Rendimiento del biosorbente (BSE) respecto al peso (BE) de la biomasa lignocelulósica (Re3):

$$\text{Re3} = \frac{0,875 \text{ kg}}{0,900 \text{ kg}} 100 = 97,22 \%$$

Se muestran un alto rendimiento del biosorbente (BSE), a partir de la de la Biomasa lignocelulósica (BE) de las hojas de desecho de eucalipto.

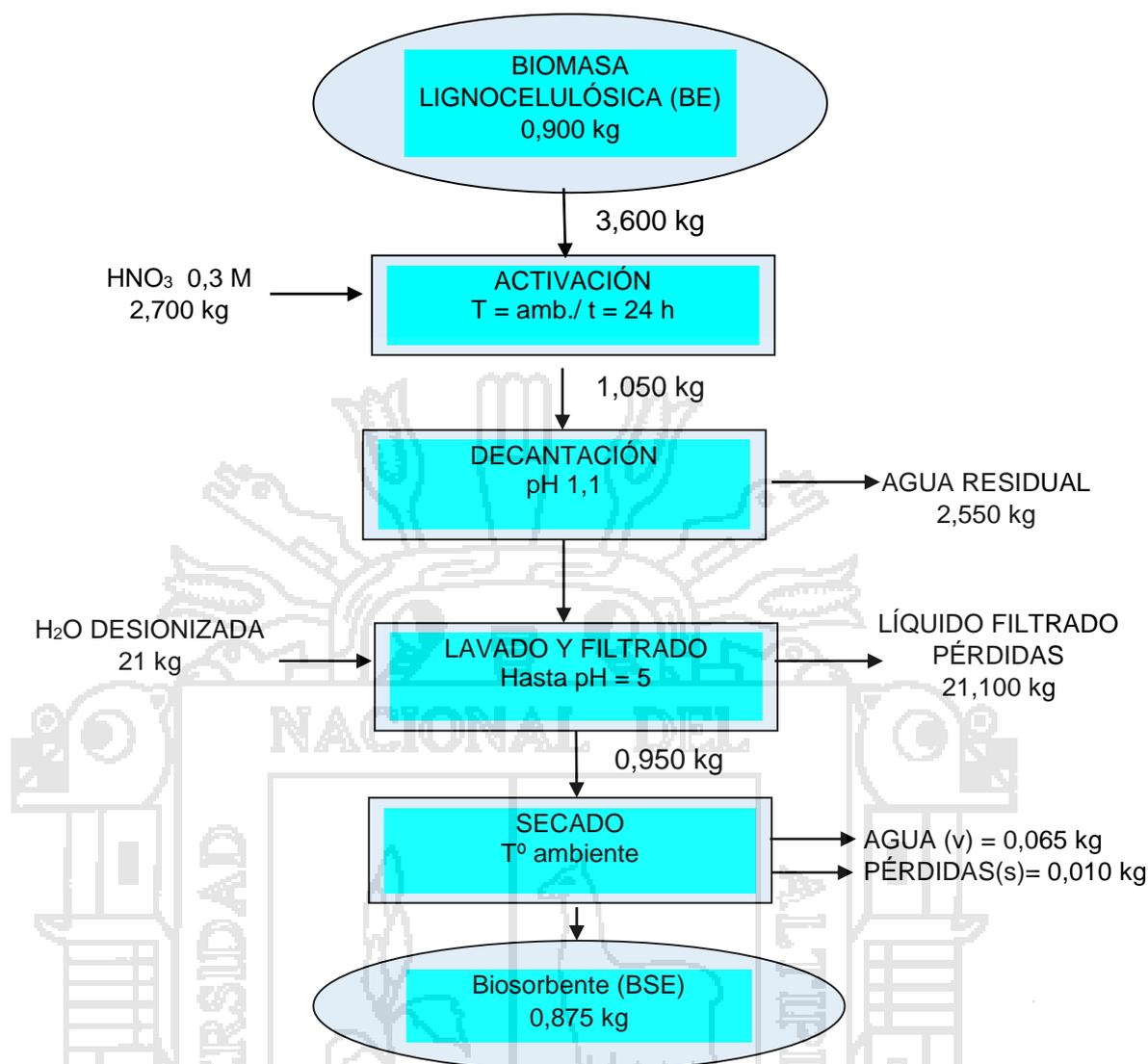


Figura 10. Balance de materia en la obtención del biosorbente (BSE) de hojas de eucalipto (*Globulus labill*)

4.2.2. Grupos Funcionales Activos en el biosorbente (BSE)

En forma idéntica del análisis espectral de la biomasa (BE); la espectroscopia de infrarrojo (IR) como técnica analítica que se aplica para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales orgánicos (Yee, 2004), cada grupo funcional tiene un único modo de vibración molecular a frecuencias específicas de luz infrarroja. Los grupos funcionales se determinan analizando su posición, ancho e

intensidad de adsorción. En la figura 11, se presentan los espectros Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (FTIR) del Biosorbente (BSE), se observa gran cantidad de picos de la biomasa activada en medio ácido. Se tiene la zona ampliada para números de onda de $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ a 400 cm^{-1} , para una intensidad de 68 a 99 (%T); con intensidad de vibración, de grupos funcionales y enlaces disponibles para adsorber iones metálicos, caso para adsorber cromo Cr (VI).

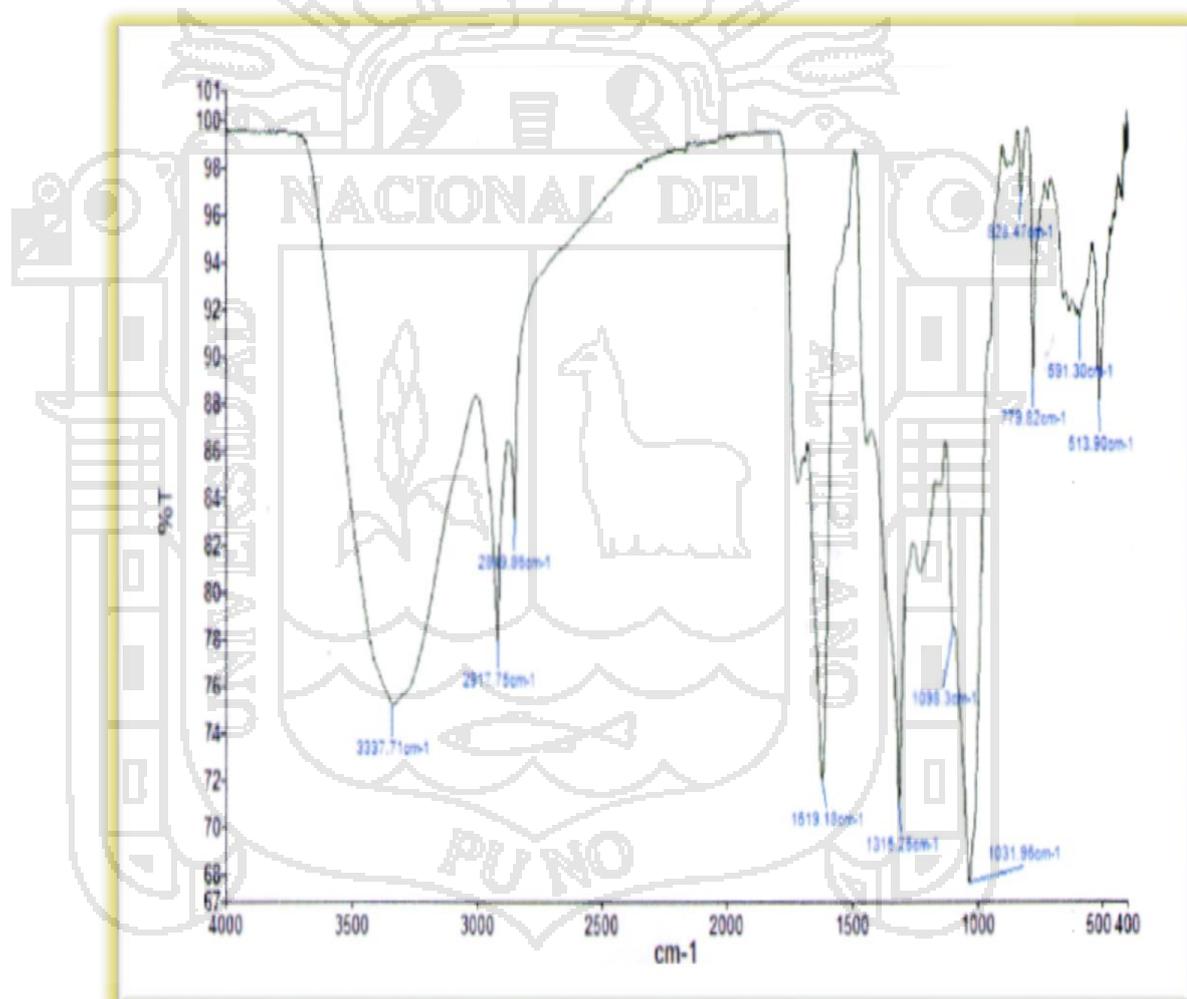


Figura 11. Espectro infrarrojo (IR) del biosorbente (BSE) de las hojas de eucalipto (*Globulus labill*) activado

Fuente: Laboratorio de Investigación y Certificaciones–Universidad Nacional de Ingeniería – UNI – Lima Perú-2017

Del análisis de los espectros de Infrarrojo (IR) por transformada de Fourier (FTIR) para el Biosorbente (BSE) se describen las importantes regiones de espectros interpretadas según (Skoog y West, 1987):

- **Región de Vibración por Extensión del Hidrógeno de 3 700 a 2 700 cm^{-1} .** Esta extensión corresponde a vibraciones entre un átomo de hidrogeno y algún otro átomo enlazado a esta. La forma ancha del pico a 3 337,71 cm^{-1} , con un incremento de la intensidad desde 91 a 94 (%T) a 75 a 99 (%T), cuya vibración espectral típico corresponde al enlace **-OH** activada (Labicer, UNI, 2017), con bloqueo de grupos hidroxilos por la activación ácida de la biomasa, que permite su insolubilidad (Holland, 1990), característico de polímeros que forman una sola banda. El pico de 2 917,75 cm^{-1} , con incremento de intensidad desde 89 a 94 (%T) y de 77 a 86 (%T), se debe a la vibración espectral característico de enlaces **-CH** alifáticos activadas (Labicer, UNI, 2017). El pico 2 849,86 cm^{-1} , con un incremento de la intensidad desde 91 a 98 (%T) y de 81 a 98 (%T) de transmitancia, es característico de las vibraciones de los enlaces **-CH₂**.activadas (Labicer, UNI, 2017). El pico a 1 726,8 cm^{-1} , con incremento de la intensidad de 93 a 94 (%T) y de 82 a 84 (%T) es característico a las vibraciones de grupos carbonilo de éster, **-C-O-R**. activadas (Skoog y West, 1987), (Chen., *et al*, 2002), (Min y Col, 2004). El pico de 1 617,18 cm^{-1} , con incremento de la intensidad de 85 a 96 (%T), y de 70 a 98 (%T) es característico de las vibraciones de los enlaces **-COO⁻** y **-C=O** para diferentes compuestos orgánicos (Bai y Abraham, 2002), (Fine., *et al*, 2005), (Park., *et al*, 2005).
- **Región de Huella Digital de 1 315,25 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ,** con un incremento de la intensidad desde 93 a 98 %, y de 68 a 98 (%T), esta

región del espectro, se tiene pequeños picos de absorción que hace difícil asignar con claridad la identificación de la estructura molecular de la materia orgánica. (Min y Col, 2004). (Labicer, UNI, 2017). El pico de $1\ 315,25\text{ cm}^{-1}$ débil y simétrico corresponde al grupo **-CH**, a vibraciones menores a $1\ 315$ son difíciles de asignar, podría corresponder a grupos **-COO⁻**, **-CH₃**, **-OH**, o a **-CN de amidas (II)**. (Deng., *et al*, 2003), (Gibert., *et al*, 2005). El pico de $1\ 031,96\text{ cm}^{-1}$ fuerte y simétrico con un incremento de la intensidad de 84,5 a 97 (%T) y de 68 a 98 (%T) corresponde a la vibración combinada característico del **-CO** (Labicer, UNI, 2017) y presencia de anillos aromáticos o anillos con enlaces **-C=C** (Gibert., *et al*, 2005). Los picos de 826 cm^{-1} a $513,9\text{ cm}^{-1}$ débiles y asimétricos corresponden a las vibraciones característicos del **-C-O-C** (Gibert., *et al*, 2005), y de **-CH_n**. alifáticos o aromáticos y con frecuencias de rotación de los enlaces **-C=O** (Deng., *et al*, 2003). Los grupos **-OH**, **C=C** aromático, **-CO**, **-C-O-C** y **CH₃** caracterizan la presencia de lignina, celulosa, cineol y hemicelulosa en la biomasa (BE) y en el biosorbente (BSE) (Labicer, UNI, 2017). Lalvani., *et al*, (2000), indica que el hidroxilo de la celulosa y los fenólicos de la lignina constituyen sitios activos para la adsorción de iones metálicos.

4.2.3. Densidad aparente del biosorbente (BSE)

Los resultados de la densidad aparente de la biomasa lignocelulósica (BE) se reportan en el cuadro 9.

Cuadro 9. Densidad aparente del biosorbente (BSE)

MASA (g)	VOLUMEN (mL)	DENSIDAD (g/mL)
5,25	18,10	0,290
5,20	18,11	0,287
PROMEDIO		0,288

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

La densidad aparente obtenida para el biosorbente (BSE), es de 0,288 g· mL⁻¹ y el valor la densidad aparente obtenida para la biomasa (BE), es de 0,338 g· mL⁻¹; se tiene que 1 gramo del biosorbente (BSE) ocupa un mayor volumen respecto a 1 gramo de la biomasa (BE). La explicación es que la masa del biosorbente es más porosa debido a la activación ácida; resultados concordantes para productos adsorbentes de materia vegetal orgánica, (Heschel y Klose, 1995).

4.2.4. Grado de hinchamiento

La determinación del grado de hinchamiento de los gránulos del biosorbente (BSE) se reportan en el cuadro 10.

Cuadro 10. Grado de hinchamiento del biosorbente (BSE)

VOLUMEN INICIAL	VOLUMEN FINAL	HINCHAMIENTO (%)
10	16,50	65,0
10	16,55	65,5
PROMEDIO		65,25

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

El resultado reportado el 65,25 % de hinchamiento, resultado que explica que el Biosorbente presenta un alto grado de hidratación, en los espacios interfibrilares, estructura física semejante a los geles de intercambio iónico, característico de los polisacáridos tal como presenta la celulosa y el dextrán (Harris, 1991). Martinez, (1972) reporta que el fenómeno de hinchamiento aumenta con presencia de zonas amorfas y

podemos afirmar que el biosorbente BSE, presenta una buena cantidad de zonas amorfas por hemicelulosas. Moore, *et al*, (1995) reporta que la masa del trigo panaria presenta un grado de hinchamiento del 59,48 % y se debe a la presencia de las hemicelulosas solubles en agua el que contribuye en el poder de hidratación.

4.3. ADSORCION DE CROMO Cr (VI) EN PROCESO DISCONTINUO BATCH

4.3.1. Adsorción a diferentes concentraciones

Las pruebas experimentales de adsorción del cromo Cr (VI), por el biosorbente (BSE) se evaluó para diferentes concentraciones de Cr (VI), experimento realizado por duplicado, y se reportó la curva de mayor valor de correlación (R^2), los resultados se muestran en el cuadro 11.

Cuadro 11. Isotherma de adsorción batch por el biosorbente bse a diferentes concentraciones de Cr (VI)

n	W (g)	Co (mg/l)	Cf (mg/l)	A%	Y (mg/g)
0	0	0,000	0,000	0,000	0,000
1	3	0,300	0,005	98,30	0,098
2	3	1,000	0,090	91,00	0,303
3	3	2,000	0,130	93,50	0,623
4	3	3,000	0,370	87,66	0,876
5	3	3,500	0,499	85,74	1,000
6	3	4,000	0,760	81,00	1,080
7	3	5,000	1,520	69,60	1,160
8	3	5,500	1,800	67,27	1,233
9	3	6,000	1,830	69,50	1,390
10	3	7,000	2,710	61,28	1,430

Fuente: Laboratorios Analíticos del Sur. Arequipa – Perú (2017).

Condiciones de trabajo:

N: N° de experimento

W: Masa del biosorbente (g)

Co: [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)

Cf: [Cr (VI)] final, mg· L⁻¹

%A: % adsorción o remoción de Cr (VI)

pH: 3

Y: Capacidad de adsorción Cr (VI) en (mg· g⁻¹)

V: 1 L Volumen de la solución

T: 25°C, Temperatura de trabajo

N: 200 rpm, Agitación

t: 30 min, Tiempo de agitación

Tamaño: 0,495 (mm), partículas del biosorbente

Los resultados de adsorción de Cr (VI) por el biosorbente BSE, se incrementa a mayor concentración en disolución, hasta alcanzar valores constantes de capacidad de adsorción (Y) (Ver Figura 12)

Las pruebas experimentales para concentraciones de equilibrio inferiores a 1,520 mg· L⁻¹, muestran adsorción de Cr (VI) muy rápidos, debido a que el biosorbente (BSE) dispone de gran número de sitios activos para la adsorción de Cr (VI). A partir de esta capacidad de adsorción (Y) fue en menor grado, debido a que los sitios activos en el biosorbente son ocupados por los cationes Cr (VI); y desde la concentración de equilibrio (Cf) de 1,830 mg· L⁻¹ y para (Y) de 1,39 mg· g⁻¹, los valores se mantienen constantes; debido a que el biosorbente (BSE) logra saturar sus sitios activos para adsorción de Cr (VI); con superficie de adsorción energéticamente homogénea con N sitios de adsorción fija, que se van saturando con cationes cromo Cr (VI). Análisis concordante con lo

informado por (William. *et al.* 1998), (Langmuir. 1916, citado en Volesky y Holan, 1995);

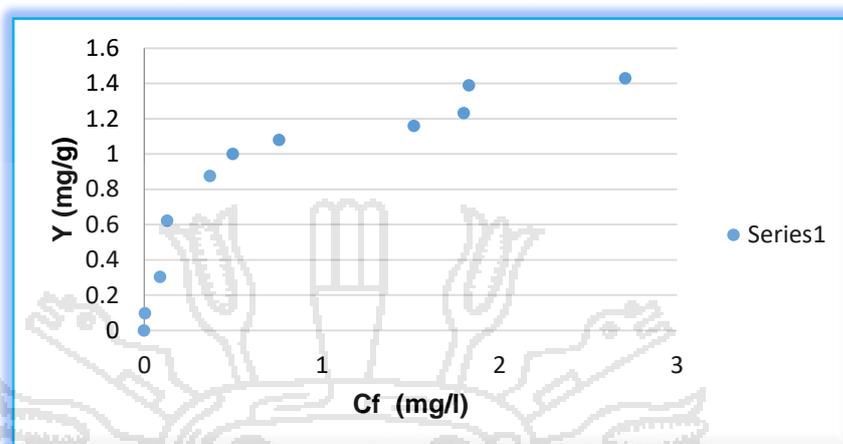


Figura 12. Isoterma de adsorción batch por el biosorbente bse a diferentes concentraciones de Cr (VI)

Fuente: Laboratorios Analíticos del Sur. Arequipa – Perú (2017).

4.3.2. Influencia del pH

El proceso de biosorción es sensiblemente afectado por el pH y oxidación del cromo. El cromo Cr (VI) en medio ácido y en presencia de sorbentes sólidos es fácilmente reducido a cromo Cr (III). Muchos investigadores encuentran la remoción del cromo Cr (VI) de soluciones acuosas controlando su pH < a 4 y la biosorción del Cr (III) ocurre a pH entre 4 y 6; se afirma que la remoción del cromo Cr (VI) por biosorbentes se realiza a pH < a 4, y disminuye a medida que aumenta el pH favoreciendo la remoción de cromo Cr (III); proceso que implica la remoción del cromo en dos procesos simultáneos de:

- La reducción de Cr (VI) a Cr (III) en medio ácido a pH > a 4

- La retención inicial de Cr (VI) por el biosorbente, seguido de la retención de Cr (III) formado por reducción. (Selomulya. *et al* . 1999), (Park. *et al*, 2005) y (Romero y Gonzales, 2005).

El Cr (VI) es fácilmente hidrolizado en agua a concentraciones inferiores a 500 mg. L⁻¹, favorables para el HCrO₄⁻¹ y CrO₄⁻², con reacción de equilibrio altamente dependientes del pH.



A valores de pH < 2.5, el HCrO₄⁻¹ es predominante y a pH próximos a 4, el CrO₄⁻² incrementa su presencia; concluyéndose que a pH < a 3 se forman diferentes especies oxidadas de cromo. (Dean y Tobin, 1999), (Tewari, *et al*, 2005). Los aniones de las especies del Cr (VI) están cargadas negativamente y la disminución en el pH origina que la superficie del biosorbente se cargue positivamente por protonación de grupos activos, produciendo fuerte atracción por los iones Cr (VI). Al incrementar el pH, la concentración del H⁺¹ disminuye y la carga superficial del biosorbente se hace negativo, lo que impide la retención de especies de cromo HCrO₄⁻¹ y CrO₄⁻², y disminuye la biosorción de Cr (VI) (Boddu., *et al*, 2003) y (Tewari., *et al*, 2005).

Se evaluaron el efecto del pH en la biosorción de Cr (VI) con el (BSE), considerando una concentración inicial de 5 mg. L⁻¹ de Cr (VI), para rangos de pH de 1 a 6,5; utilizando de 3 g. L⁻¹ de biosorbente (BSE), a 25 °C de temperatura, con partículas de 495 µm de biosorbente, con contacto por 30 minutos y agitación de 200 rpm; se evaluó el Cr (VI) adsorbido por análisis de espectrofotometría UV-VIS-IR, por método de

1,5-difenilcarbocida (APHA, AWWA. 1998). Los resultados se muestran en el Cuadro 11, y Figura 14. Se observa que a pH 3 el 88,8 % de Cr (VI) es adsorbido por el (BSE) y al incrementar el pH, la adsorción del Cr (VI) disminuye hasta valores del 60,7 % de Cr (VI).

Cuadro 12. Influencia del pH en la biosorción de Cr (VI) en soluciones acuosas

n	W(g)	Co(mg/L)	Cf(mg/L)	pH	% (A)	Y(mg/g)
1	3	5	0,967	1,0	80,660	1,340
2	3	5	1,000	2,0	80,000	1,333
3	3	5	0,800	2,5	84,000	1,400
4	3	5	0,560	3,0	88,800	1,480
5	3	5	0,715	3,5	85,700	1,428
6	3	5	1,700	4,0	66,000	1,100
7	3	5	1,720	4,5	65,600	1,093
8	3	5	1,880	5,0	62,400	1,040
9	3	5	1,890	5,5	62,200	1,036
10	3	5	1,960	6,0	60,700	1,346

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

Condiciones de trabajo:

N: N° de experimento

W: Masa del biosorbente (g)

Co: [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)

Cf: [Cr (VI)] final, (mg· L⁻¹)

%A: % adsorción/ remoción de Cr (VI)

pH: De 1-6

Y: Capacidad de adsorción Cr (VI) en (mg· g⁻¹)

V: 1 L Volumen de la solución

T: 25°C, Temperatura.

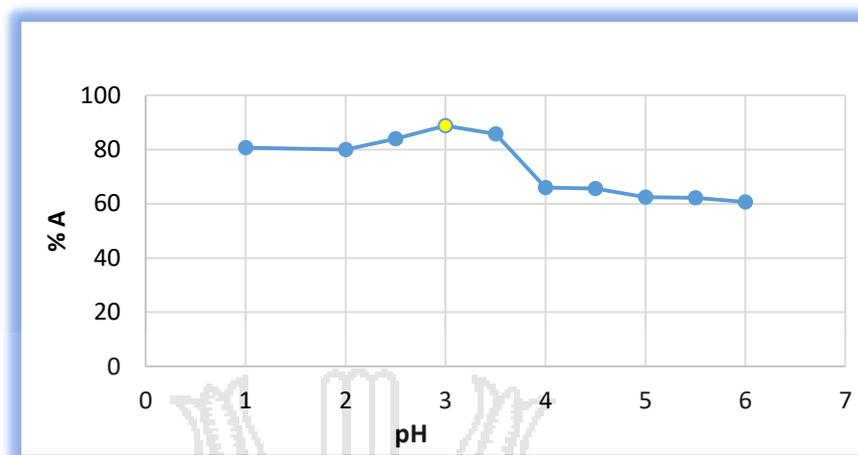


Figura 13. Influencia del pH en la biosorción de Cr (VI) en soluciones acuosas

La remoción de Cr (VI) por el biosorbente (BSE) se produce favorablemente a $\text{pH} < 3$; debido a que los grupos activos del biosorbente son protonados adquiriendo carga positiva, para atraer las especies que contienen Cr (VI), cargadas negativamente. (Boddu., *et al.* 2003), (Schmuhl., *et al.* 2001).

A valores de $\text{pH} < 3$ en medio acuoso se produce una adecuada adsorción de protones, por el biosorbente (BSE) con parcial reducción de Cr (VI) a Cr (III). De estos resultados se seleccionó el valor de pH 3, por mostrar el mayor porcentaje de adsorción (88,8 % A) en la remoción de cromo Cr (VI); resultados corroborados por investigaciones de biosorción que afirman que la remoción del Cr (VI) se produce adecuadamente a pH entre 2,5 a 3,5 y tener cuidado a $\text{pH} < 2$, (Boddu., *et al.* 2003).

4.3.3. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)

El tamaño de las partículas del biosorbente está directamente relacionado con la capacidad de adsorción de metal en medio acuoso y el tiempo para alcanzar el equilibrio. Muchos trabajos han demostrado mayor rendimiento de biosorción a menor tamaño de las partículas del biosorbente, de mayor superficie de contacto sobre la superficie del adsorbato (Benguella y Benaissa, 2002) y (Tarley y Arruda, 2004).

El análisis del efecto del tamaño de las partículas del biosorbente (BSE) para remoción del Cr (VI) se realizaron para diferentes tamaños de granulometría de la serie Tyler estándar, utilizándose para cada muestra de adsorción, 5 mg. L⁻¹ de Cr (VI), a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de (BSE), contacto por 30 minutos y agitación de 200 rpm. En el Cuadro 13, y Figura 14 se presentan el porcentaje adsorbido de Cr (VI).

Cuadro 13. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para la biosorción de Cr (VI)

N	W (g)	Tamaño partícula. (mm)	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	% A
1	3	0,246	5	0,600	88,00
2	3	0,295	5	0,590	88,20
3	3	0,351	5	0,570	88,60
4	3	0,495	5	0,550	89,00
5	3	0,589	5	0,570	88,60
6	3	0,701	5	0,600	88,00
7	3	0,833	5	0,650	87,00
8	3	1,168	5	0,660	86,80
9	3	1,651	5	0,740	85,20
10	3	2,362	5	0,880	82,40

Fuente. Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

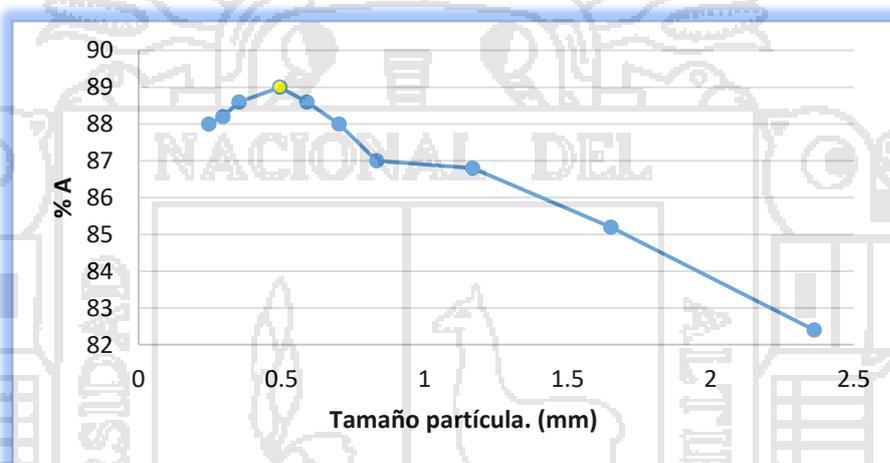
Condiciones de trabajo:**N:** N° de experimento**W:** Masa del biosorbente (g)**Co:** [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)**Cf:** [Cr (VI)] final o [equilibrio], (mg· L⁻¹)**%A:** % adsorción o remoción de Cr (VI)**pH:** 3**V:** 1 L Volumen de la solución**T:** 25°C, Temperatura de trabajo

Figura 14. Influencia del tamaño de partícula del biosorbente (BSE) para la biosorción de Cr (VI)

Las partículas del (BSE) de 0,495 mm, son del mayor porcentaje de adsorción de Cr (VI), en un 89 %; granulometría del biosorbente que se elige para realizar las demás pruebas de biosorción del Cr (VI).

4.3.4. Influencia de la cantidad del biosorbente (BSE)

Las determinaciones de la cantidad del biosorbente (BSE) para obtener remoción de cromo Cr (VI) de soluciones acuosas, se realizaron utilizando una concentración inicial de 5 mg· L⁻¹ de Cr (VI), a pH 3, con partículas de 0,495 mm, contacto por 30 minutos con agitación de 200

rpm; utilizándose concentraciones del (BSE) de 0,1 g. L⁻¹, a 15,0 g. L⁻¹, cuyos resultados se muestran en el cuadro 14 y Figura 16.

Cuadro 14. Influencia de la de la cantidad del biosorbente (BSE) para la adsorción de Cr (VI)

n	W (g/L)	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	Y (mg/g)	% A
	0,10	5	2,334	26,660	53,32
2	0,40	5	1,700	8,250	66,00
3	0,60	5	1,349	6,085	73,02
4	1,00	5	1,220	1,260	75,60
5	2,00	5	1,200	1,260	76,00
6	3,00	5	0,600	1,460	88,00
7	8,00	5	0,580	1,470	88,39
8	10,00	5	0,550	1,483	88,99
9	12,00	5	0,290	1,570	94,20
10	15,00	5	0,280	1,573	94,39

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

Condiciones de trabajo:

N: N° de experimento

W: [g. L⁻¹] biosorbente

Co: [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)

Cf: [Cr (VI)] final, (mg· L⁻¹)

%A: % adsorción de Cr (VI)

pH: 3

V: 1 L. Volumen de la solución

T: 25°C, Temperatura de trabajo

En el Cuadro 14 y Figura 15, se observa que a medida que aumenta la concentración del biosorbente (BSE) en las soluciones acuosas, se incrementa rápidamente la retención de Cr (VI) hasta el 88%, para el valor de 3 g. L⁻¹; cuyo punto de quiebre es para el 90 %A de Cr (VI) por el biosorbente (BSE), seguido de %A constantes; por lo tanto las pruebas experimentales se deben procesar con valores de 3 g. L⁻¹ de concentración del biosorbente. Se tienen resultados que concuerdan con

experimentos de diferentes investigadores: Tewari., *et al*, (2005) señalan que la retención de metales en soluciones acuosas por biosorbentes tiende a una retención de cromo del 50% al 80% para concentraciones de 2 g. L⁻¹ a 10 g. L⁻¹. Gode y Pehlivan (2005), encuentran un aumento en la retención de cromo del 40% al 85%, al elevar la concentración del biosorbente.

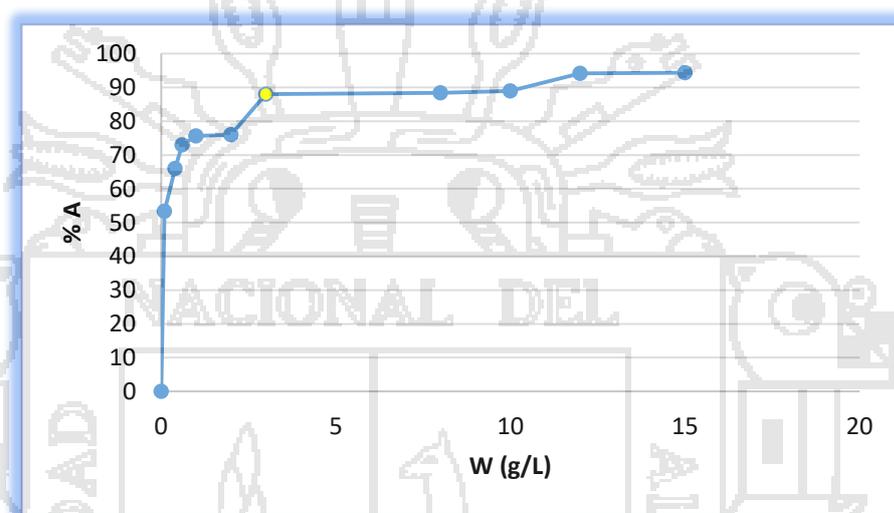


Figura 15. Influencia de la de la cantidad del biosorbente (BSE) en la adsorción del Cr (VI)

4.3.5. Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para la remoción de Cr (VI)

El tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción de metales pesados en soluciones acuosas, determina la naturaleza del proceso y la cinética de biosorción (Lee., *et al*, 2004).

Los resultados de adsorción de cromo Cr (VI) por el biosorbente (BSE), considerando contactos de 2 a 80 minutos, se realizaron utilizando: 5 mg. L⁻¹ de Cr (VI), a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de biosorbente de 0,495 mm de tamaño de partícula, con agitación de 200 rpm; obteniéndose la mayor adsorción de cromo Cr (VI) al 72,2 %A, para 30 minutos y desde este

valor los demás tiempos mantienen un porcentaje de adsorción uniforme, por lo tanto se toma el tiempo óptimo de 30 minutos para adsorción de Cr (VI). Los resultados se muestran en el Cuadro 15 y Figura 16.

Cuadro 15. Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)

n	t (min)	W (g/L)	pH	Co (mg/L)	Cf (mg/L)	Y (mg/g)	A (%)
1	2	3	3,0	5	2,76	0,746	44,8
2	5	3	3,1	5	2,62	0,793	47,6
3	10	3	3,0	5	2,75	0,750	45,0
4	20	3	3,1	5	2,10	0,966	58,0
5	30	3	3,0	5	0,51	1,496	89,8
6	40	3	3,0	5	0,50	1,500	90,0
7	50	3	3,2	5	0,50	1,500	90,0
8	60	3	3,0	5	0,45	1,510	91,0
9	70	3	3,2	5	0,45	1,510	91,0
10	80	3	3,0	5	0,43	1,520	91,5

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

Condiciones de trabajo:

n: N° de experimento

W: [g. L⁻¹] Concentración del Biosorbente

Co: [Cr (VI)] inicial, (mg· L⁻¹)

Cf: [Cr (VI)] final (mg· L⁻¹)

%A: % adsorción de Cr (VI)

pH: 3 promedio

V: 1 L. Volumen de la solución

T: 25°C, Temperatura de trabajo

t : Tiempo de Contacto (min)

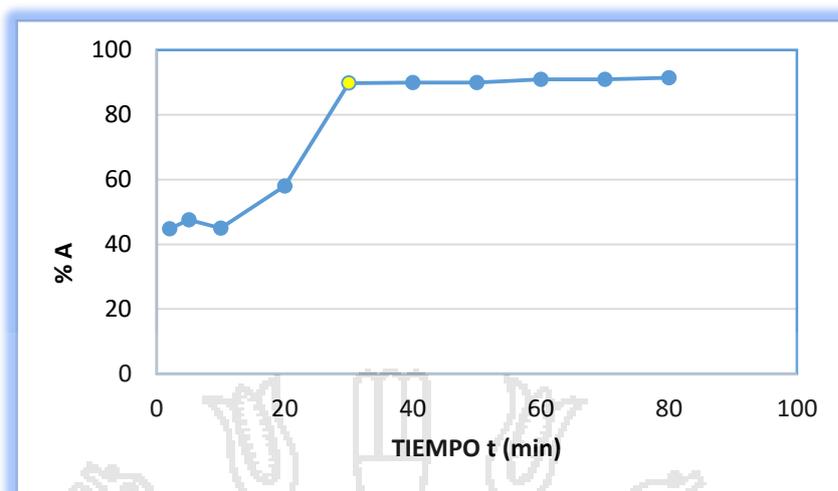


Figura 16: Influencia del tiempo de contacto del biosorbente (BSE) para remoción de Cr (VI)

De la evaluación experimental se observa que en los primeros 30 minutos la remoción del Cr (VI) es muy rápido y a partir de este tiempo se muestra porcentajes de adsorción constantes hasta alcanzar el equilibrio. Lee., *et al*, (1995) muestran resultados de bioadsorción utilizando musgos, con retención de cromo a 30 minutos de contacto. Gode y Pehlivan, (2005) indican que la biosorción óptima de cromo con carbón se establece a 15 minutos de contacto. De los resultados se tiene que el tiempo de contacto del biosorbente para la remoción del soluto cromo Cr (VI) alcanza óptimamente el equilibrio a los 30 minutos.

4.3.6. Evaluación de agua residual industrial contaminada con cromo Cr (VI)

Se tomaron muestras de agua residual industrial de curtiembre, contaminada con Cr (VI), utilizando el método compuesto de muestreo cada hora, por 08 horas; cuyos datos de protocolo para análisis son:

- Lugar: Planta industrial de curtiembre de Facultad de Ingeniería Química de la UNA-Puno.
- Ubicación: Parque Industrial Salcedo Puno.
- Condiciones de tratamiento para adsorción de Cr (VI):
 - ✚ Biosorbente (BSE): 3 g. L⁻¹
 - ✚ Volumen de agua residual: 100 mL
 - ✚ pH: 3
 - ✚ Tiempo de contacto: 30 minutos
 - ✚ Agitación: a 200 rpm
 - ✚ Temperatura de tratamiento: 25°C
- Evaluación del análisis:
 - ✚ Agua residual sin tratamiento con concentración de Cr (VI)
Co = 2,31 mg. L⁻¹
 - ✚ Agua residual tratada con biosorbente (BSE) con concentración final de Cr (VI) Cf = 0,216 mg. L⁻¹
- Remoción de Cr (VI) en % de Adsorción (%A)
 - ✚
$$\%A = \frac{(2,31 - 0,216)}{2,31} \times 100$$
 - ✚
$$\%A = 90,88 \%$$
- Conclusión: De muestras de agua residual industrial de curtiembre se ha removido en un 90,88 % de Cr (VI).

Después del tratamiento de biosorción, la concentración de Cr (VI) fue de 0,216 mg. L⁻¹, valor que se encuentra por debajo del valor máximo admisible (VMA), siendo para el Cr (VI) de 0,5 mg. L⁻¹, DS. N° 021-2009-VIVIENDA. (El Peruano, 2009)

4.4. ESTUDIO CINÉTICO PARA PROCESO DE BIOSORCIÓN DEL Cr (VI)

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad de la remoción de Cr (VI) del medio acuoso. La cinética de biosorción del cromo Cr (VI), se han evaluado por tres modelos cinéticos de: pseudo primer orden, cinética de segundo orden y pseudo segundo orden, en base a parámetros que influyen en la velocidad de biosorción, siendo: el pH, concentración inicial de Cr (VI) y la temperatura.

Los resultados experimentales se evaluaron según las ecuaciones de los modelos cinéticos que se muestran:

Modelo Cinético	Ecuación
Pseudo primer orden	$\log \left(\frac{Y_e - Y_t}{Y_e} \right) = - \frac{K_1}{2,303} t$
De segundo orden	$\frac{1}{(Y_e - Y_t)} = \frac{1}{Y_e} + k_2 t$
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{Y_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Y_e} t$

Fuente: Lagergren,(1988), Ho y McKay,(2000).

Donde:

Ye: Capacidad de biosorción en el equilibrio (mg. g⁻¹)

Yt: Capacidad de biosorción en el tiempo t (mg. g⁻¹)

t: Tiempo (min)

K₁: Constante cinética de Pseudo primer orden (L . min⁻¹)

K_{s2}: Constante cinética Pseudo segundo orden [g . (mg. min)⁻¹]

$h: (k_{s2} Y_e^2)$ velocidad de biosorción inicial, $[\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}]$

4.4.1. Cinética de Biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Para el estudio cinético de la biosorción de Cr (VI) primeramente se analizó el efecto del pH, utilizándose para el proceso: una concentración inicial (C_0) de $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr (VI), $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ del biosorbente BSE, ajustándose a valores de pH 2, 3 y 4, con agitación a 200 rpm, para contacto de 30 minutos. El Cuadro 16 y Figura 17 exponen los valores de (Y), (mg de Cr (VI) retenido por g de sorbente) en función del tiempo.

Cuadro 16. Cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia del pH

n	TIEMPO (min)	pH:2		pH: 3		pH: 4	
		Cf: Cr(VI)	Y (mg/g)	Cf: Cr(VI)	Y (mg/g)	Cf: Cr(VI)	Y (mg/g)
1	5	2,48	0,84	2,61	0,79	3,8	0,40
2	8	2,20	0,93	2,40	0,86	3,76	0,41
3	10	2,10	0,97	2,15	0,95	3,00	0,66
4	15	2,06	0,98	1,76	1,08	2,70	0,76
5	20	1,30	1,23	1,35	1,21	2,10	0,96
6	30	1,00	1,33	0,71	1,43	1,70	1,10
7	40	0,64	1,40	0,72	1,43	1,07	1,31
8	50	0,86	1,41	0,88	1,43	1,22	1,31
9	60	0,99	1,41	1,08	1,43	1,50	1,32
10	70	1,20	1,41	1,09	1,43	1,69	1,32

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

Condiciones de trabajo:

n: N° de experimento

W: $[3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}]$ Concentración del Biosorbente

Co: [Cr (VI)] inicial, $5 \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$

Cf: [Cr (VI)] final $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$

pH: 2, 3 y 4.

V: 1 L. Volumen de la solución

T: 25°C , Temperatura de trabajo

t: Tiempo de Contacto (min)

Y: Capacidad de adsorción de Cr (VI) (mg . g⁻¹).

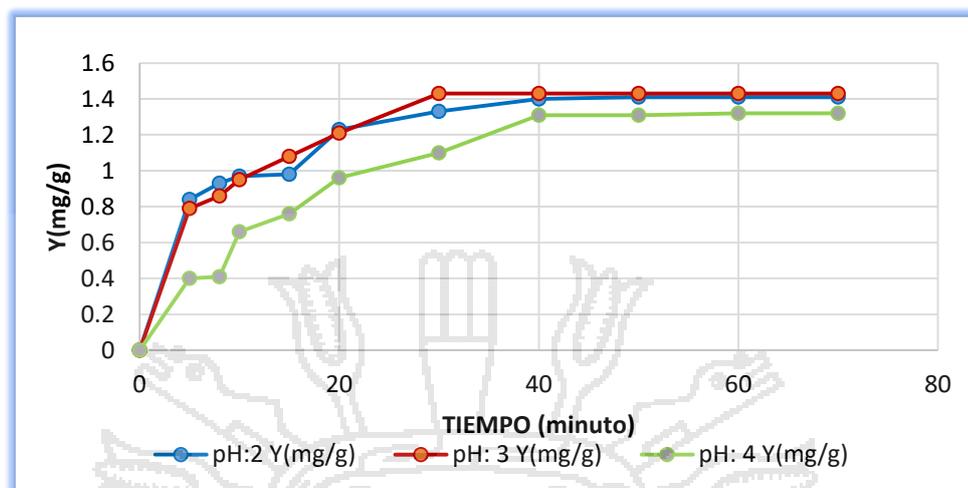


Figura 17: Cinética para biosorción de Cr (VI), INFLUENCIA DEL pH

Fuente: Elaboración propia

En la figura 17 se observa que la capacidad de biosorción (Y) del Cr (VI), por el biosorbente BSE, tiene mayor adsorción a pH 3 seguido por valores menores a pH 2 y 4; se observa que para tiempos mayores, la biosorción se estabiliza; resultados que conducen a que la biosorción es el óptimo a pH 3.

Cuadro 17. Análisis de varianza para (Y) en la cinética de biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	0.194271	1	0.194271	62.91	0.0000
B:Tiempo	1.60778	1	1.60778	520.64	0.0000
AA	0.114407	1	0.114407	37.05	0.0000
AB	0.0807405	1	0.0807405	26.15	0.0000
BB	0.374898	1	0.374898	121.40	0.0000
Error total	0.0741139	24	0.00308808		
Total (corr.)	2.78067	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

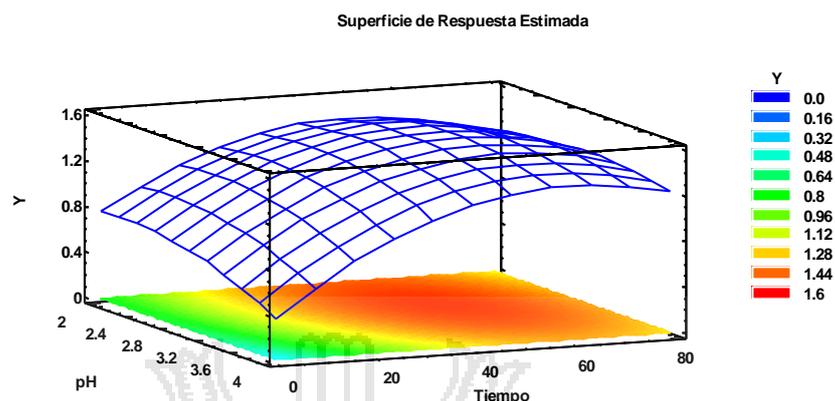


Figura 18: Superficie de respuesta para (Y) en la cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia pH

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 18. Optimización de respuesta para (y) en la cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia pH

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y			
Valor óptimo = 1.51559			
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	2.0	4.0	2.80203
Tiempo	2.0	70.0	53.7924

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

El cuadro 17 muestra el análisis de varianza de la influencia del pH para la biosorción de Cr (VI) de muestras de soluciones acuosas y aguas residuales contaminado con Cr (VI); es altamente significativo para una probabilidad de 0,005 y la figura 18 sobre la gráfica de superficie de respuestas indica que la cinética para una capacidad óptima de adsorción (Y) es de 1,515 mg. g⁻¹ cuando el pH disminuye de 3 a 2,8 y el tiempo de biosorción debe aumentar de 30 a 53,79 minutos. La respuesta optimizada para la capacidad de biosorción (Y) significa, que 1gramo del adsorbente (BSE) tiene la capacidad de adsorber 1,51

miligramos de Cr (VI), de las muestras de soluciones acuosas y aguas residuales contaminadas con Cr (VI).

4.4.2 Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Las evaluaciones se realizaron a diferentes cantidades (W) de 2, 3 y 4 (g. L⁻¹) del biosorbente (BSE), para la biosorción se utilizó una concentración inicial (C₀) de Cr (VI) de 5 mg. L⁻¹, a pH 3, para contacto de 30 minutos y agitación a 200 rpm; los resultados se muestran en el cuadro 19 y figura 19.

Cuadro 19. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad de biosorbente (W)

n	t (min)	W: 2 (g/L)		W: 3 (g/L)		W:4 (g/L)	
		Cf (mg/L)	Yt(mg/g)	Cf (mg/L)	Yt(mg/g)	Cf (mg/L)	Yt(mg/g)
1	5	3,500	0,500	3,200	0,600	2,900	0,700
2	8	3,440	0,520	2,750	0,750	2,660	0,780
3	10	3,440	0,520	2,030	0,990	2,240	0,920
4	15	3,080	0,640	1,790	1,070	2,120	0,960
5	20	2,840	0,720	0,980	1,340	2,060	0,980
6	30	2,630	0,790	0,500	1,500	0,950	1,350
7	40	2,600	0,800	0,500	1,500	0,950	1,350
8	50	2,600	0,800	0,440	1,520	0,920	1,360
9	60	2,300	0,900	0,440	1,520	0,920	1,360
10	70	2,300	0,900	0,410	1,530	0,900	1,370

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

En la figura 19 se observa que la mayor capacidad de biosorción (Y) del Cr (VI) se obtuvo para 30 minutos de contacto, utilizando la cantidad de 3 g. L⁻¹ de biosorbente BSE, a pH 3, agitado a 200 rpm; para tiempos mayores se estabiliza la capacidad de biosorción (Y).

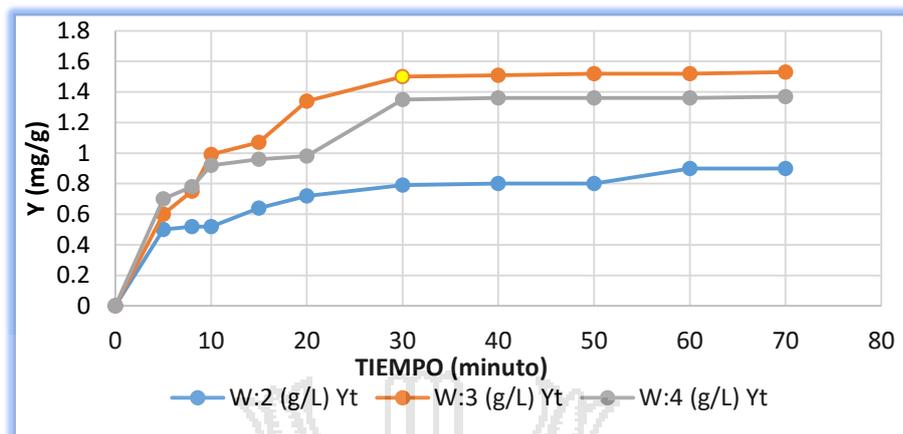


Figura 19. Cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)
Fuente: Elaboración propia

Cuadro 20. Análisis de varianza para Yt de la cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	1.38509	1	1.38509	130.69	0.0000
B:W	0.857183	1	0.857183	80.88	0.0000
AA	0.320278	1	0.320278	30.22	0.0000
AB	0.0412133	1	0.0412133	3.89	0.0602
BB	0.691227	1	0.691227	65.22	0.0000
Error total	0.254351	24	0.0105979		
Total (corr.)	3.51562	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

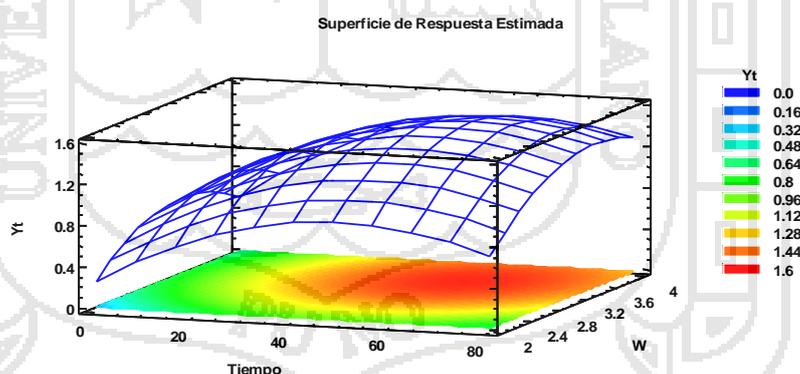


Figura 20. Superficie de respuesta para Yt - cinetica de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente: Salida Statgraphics centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 21. Optimización de respuesta para Y_t de la cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y_t			
Valor óptimo = 1.5606			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	5.0	70.0	54.9196
W	2.0	4.0	3.39102

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

El cuadro 2 muestra el análisis de varianza de la influencia de la cantidad del biosorbente W para la biosorción de Cr (VI); altamente significativo con probabilidad de 0,0005 de cometer error para obtener una capacidad óptima de adsorción (Y) de 1,560 mg. g⁻¹, incrementando el biosorbente de 3 g. L⁻¹ a de 3,39 g. L⁻¹, con aumento del tiempo de proceso de 30 minutos a 54,91 minutos.

4.4.3. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura de 20, 25 y 30 °C, fueron evaluadas a diferentes tiempos; utilizando para la biosorción una concentración inicial C_0 de Cr (VI) de 5 mg. L⁻¹, 3 g. L⁻¹ de BSE, a pH 3, agitados a 200 rpm; cuyos resultados se muestran en el cuadro 22 y figura 21.

Cuadro 22. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

n	TIEMPO t (min)	T: 20 °C		T: 25 °C		T: 30 °C	
		Cf Cr(VI)	Yt	Cf Cr(VI)	Yt	Cf Cr(VI)	Yt
1	5	2,75	0,75	2,25	0,91	2,20	0,93
2	8	2,50	0,83	1,85	1,05	1,80	1,07
3	10	1,90	1,03	1,30	1,23	1,25	1,25
4	15	1,60	1,13	1,00	1,33	0,90	1,37
5	20	1,15	1,28	0,90	1,37	0,83	1,39
6	30	0,62	1,46	0,50	1,50	0,53	1,49
7	40	0,59	1,47	0,50	1,50	0,50	1,50
8	50	0,56	1,48	0,50	1,50	0,50	1,51
9	60	0,56	1,48	0,48	1,51	0,47	1,52
10	70	0,56	1,48	0,48	1,51	0,47	1,52

Fuente: Laboratorio control de calidad FIQ. UNA-Puno

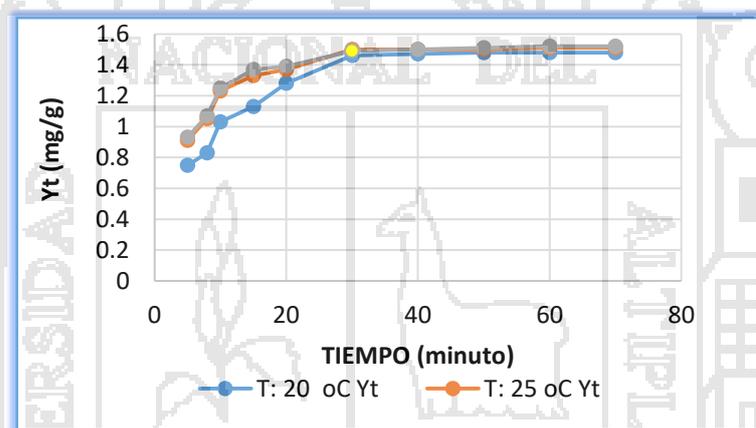


Figura 21. Cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente: Elaboración propia

En la figura 21 se observa que la mayor capacidad de biosorción Yt del Cr (VI), por el biosorbente BSE, se obtiene a la temperatura de 25 °C, seguido de valores menores de biosorción a temperaturas de 20 °C y 30 °C; también se observa que para tiempos mayores, la biosorción se estabiliza; resultados que conducen a interpretar que la biosorción óptimo es a 25 °C de temperatura.

Cuadro 23. Análisis de varianza para Y_t - cinetica de biosorcion de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0.7729	1	0.7729	130.70	0.0000
B:Temperatura	0.0401162	1	0.0401162	6.78	0.0155
AA	0.368777	1	0.368777	62.36	0.0000
AB	0.0268734	1	0.0268734	4.54	0.0435
BB	0.0129067	1	0.0129067	2.18	0.1526
Error total	0.141922	24	0.00591343		
Total (corr.)	1.62902	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

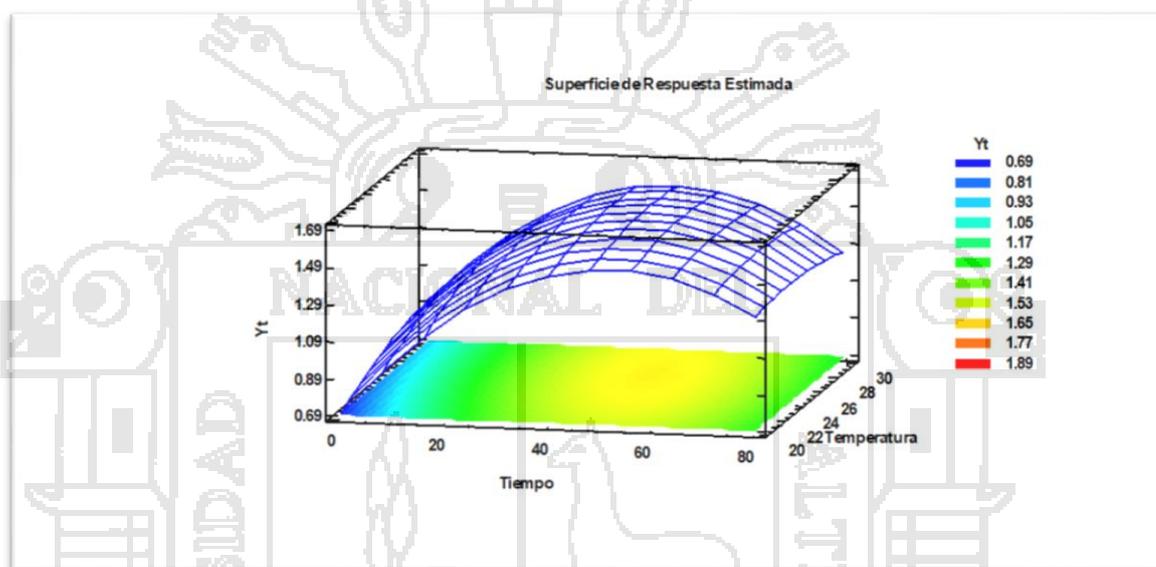


Figura 22. Superficie de respuesta para Y_t - cinética de biosorcion de Cr (VI) influencia de la temperatura

Fuente: Salida Statgraphics Centurión xvi versión 16.1.18

Cuadro 24. Optimizacion de respuesta para Y_t - cinetica de biosorcion de Cr (VI) influencia de la temperatura

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y_t			
Valor óptimo = 1.59922			
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Tiempo	5.0	70.0	49.0035
Temperatura	20.0	30.0	26.5678

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Las estadísticas del cuadro 23 y figura 22 de la superficie de respuestas para del análisis de varianza de Cr (VI) es significativo para la cinética de

biosorción óptima de Y_t de $1,59 \text{ mg. g}^{-1}$; valor obtenido por incremento de temperatura de 25 °C a $26,56 \text{ °C}$, y con incremento de tiempo de proceso de adsorción de 30 a 49 minutos.

4.4.4. Cinética de Pseudo Primer Orden para biosorción de Cr (VI).

Ecuación de la Cinética de Pseudo Primer Orden

El modelo de pseudo primer orden refiere que el ion metálico se adsorbe en un sitio activo sobre la superficie del adsorbente (Langergren, 1988), formulado por la ecuación (24):

$$\frac{dY_t}{dt} = k_1 (Y_e - Y_t) \quad (24)$$

Donde:

- Y_e cantidad adsorbida en el equilibrio en mg. g^{-1}
- Y_t cantidad adsorbida en un tiempo t , en mg. g^{-1}
- k_1 constante de velocidad de pseudo primer orden, min^{-1}

Integrando esta expresión en las condiciones de límite: $t=0$, $Y_t=0$ y $t=t$, $Y_t = Y_t$, se tiene.

$$\log\left(\frac{Y_e - Y_t}{Y_e}\right) = -\frac{K_1}{2,303} t \quad (25)$$

Representando los valores de $\log((Y_e - Y_t)/Y_e)$ frente a t , equivalente a $\ln(Y_e - Y_t)$ frente a t , la pendiente de la nueva ecuación es la constante de velocidad k_1 .

Para el análisis de la cinética de pseudo primer orden se consideraron la influencia de los parámetros de: pH, cantidad del biosorbente (W) y temperatura ($T \text{ °C}$).

a.- Cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH.

Las evaluaciones se realizaron en base a resultados del cuadro 12 y 16, obteniéndose $\ln(Y_e - Y_t)$, tal como se muestra en el cuadro 25, para diferentes tiempos y para pH: 2, 3 y 4.

Cuadro 25. Cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH

n	Tiempo t (min)	pH:2 Ln(Ye-Yt)	pH: 3 Ln(Ye-Yt)	pH: 4 Ln(Ye-Yt)
1	5	-0,446	-0,371	0,076
2	8	-0,597	-0,478	0,067
3	10	-0,673	-0,634	-0,198
4	15	-0,693	-0,916	-0,328
5	20	-1,386	-1,309	-0,653
6	30	-1,897	-2,995	-0,967
7	40	-2,525	-2,995	-1,771
8	50	-2,659	-2,995	-1,771
9	60	-2,659	-2,995	-1,832
10	70	-2,659	-2,995	-1,832

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 26. Análisis de varianza del $\ln(Y_e - Y_t)$, - cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	4628.86	1	4628.86	0.30	0.5876
B:pH	13697.6	1	13697.6	0.89	0.3537
AA	7033.0	1	7033.0	0.46	0.5045
AB	5181.35	1	5181.35	0.34	0.5662
BB	6834.85	1	6834.85	0.45	0.5105
Error total	367576.	24	15315.7		
Total (corr.)	410339.	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

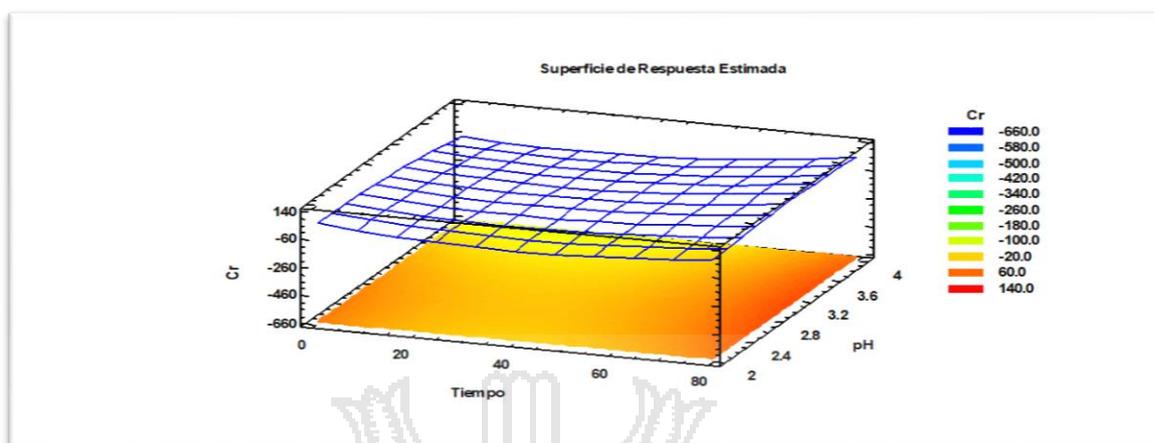


Figura 23: Superficie de respuesta para Ln (Ye-Yt), - cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística del cuadro 26 y figura 23, de la superficie de respuestas del análisis de varianza es no significativo, para obtener la capacidad de bioadsorción Y_e de Cr (VI) respecto a la influencia del pH, para la cinetica de pseudo primer orden;.

En el cuadro 27; se exponen las ecuaciones de regresión y correlación obtenidos de la evaluación del tiempo t (minutos) vs $\ln(Y_e - Y_t)$, para la cinética de pseudo primer orden de la biosorción de Cr (VI), respecto a la influencia del pH.

Cuadro 27. Cinetica de pseudo primer orden influencia del pH: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
pH: 2	$y = -1,021\ln(x) + 1,5491$	$R^2 = 0,9297$
pH: 3	$y = -1,258\ln(x) + 2,0381$	$R^2 = 0,8917$
pH: 4	$y = -0,869\ln(x) + 1,7761$	$R^2 = 0,9358$

Fuente: Elaboración propia

b.- Cinética de pseudo de primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Las evaluaciones se han realizado en función a datos del cuadro 13 y 20, obteniéndose los valores del Ln (Ye-Yt), tal como se expone en el cuadro 28 y el análisis de varianza en el cuadro 29; sus ecuaciones de regresión y correlación para la influencia de la cantidad del biosorbente se exponen en el cuadro 31.

Cuadro 28. Cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

	Tiempo	W: 2 g/L	W:3 (g/L)	W:4 (g/L)
n	t (min)	Ln (Ye-Yt)	Ln (Ye-Yt)	Ln (Ye-Yt)
1	5	0,067	-0,030	-0,139
2	8	0,048	-0,198	-0,235
3	10	0,048	-0,544	-0,430
4	15	-0,072	-0,693	-0,494
5	20	-0,162	-1,469	-0,527
6	30	-0,248	-2,659	-1,514
7	40	-0,261	-2,659	-1,514
8	50	-0,261	-2,995	-1,560
9	60	-0,400	-2,995	-1,560
10	70	-0,400	-3,218	-1,609

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 29. Análisis de varianza del Ln(Ye-Yt), - cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	9.61274	1	9.61274	42.87	0.0000
B:W	3.79855	1	3.79855	16.94	0.0004
AA	1.38525	1	1.38525	6.18	0.0203
AB	0.737795	1	0.737795	3.29	0.0822
BB	9.35913	1	9.35913	41.74	0.0000
Error total	5.38132	24	0.224222		
Total (corr.)	31.3665	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística que muestra el cuadro 29 y la figura 24 sobre el análisis de varianza de la influencia de la cantidad del biosorbente W para la

cinetica de pseudo primer orden para la biosorción de Cr (VI), es significativo para obtener una capacidad de adsorción Y_e óptimo, en función a valores de $\ln(Y_e - Y_t)$ de $-2,61 \text{ mg. L}^{-1}$; resultado que se obtiene cuando se debe incrementar el biosorbente W de 3 g. L^{-1} a $3,28 \text{ g. L}^{-1}$ con adición del tiempo de proceso de 30 a 62,13 minutos.

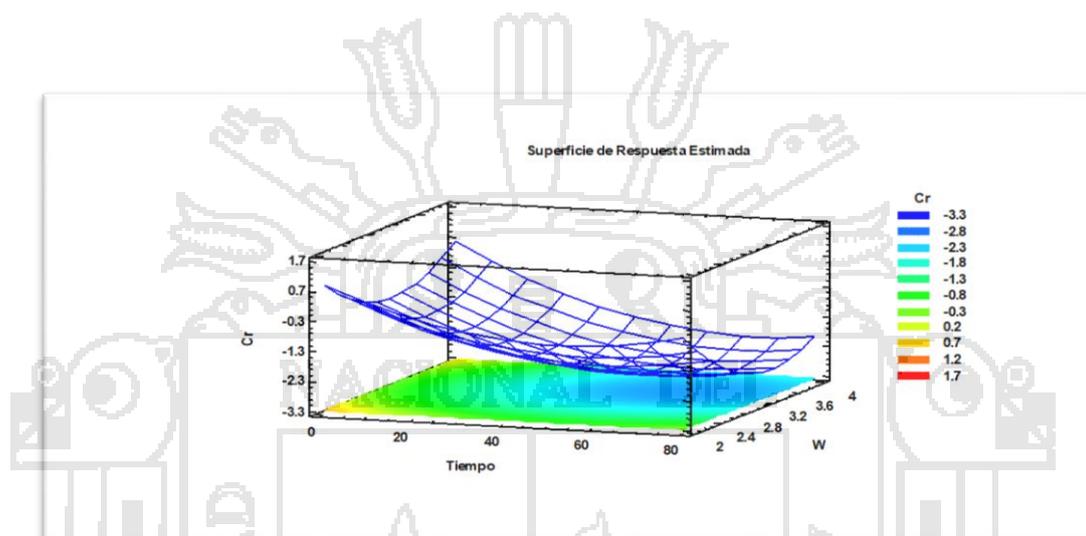


Figura 24. Superficie de respuesta del $\ln(Y_e - Y_t)$, - cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 30. Optimización de respuesta para $\ln(Y_e - Y_t)$ - cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Optimizar Respuesta			
Meta: minimizar Cr			
Valor óptimo = -2.61573			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	5.0	70.0	62.1371
W	2.0	4.0	3.28307

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

En el cuadro 31; se exponen las ecuaciones de regresión y correlación obtenidos de la evaluación del tiempo t (minutos) vs $\ln(Y_e - Y_t)$, para la

cinética de pseudo primer orden de la biosorción de Cr (VI), respecto a la influencia de la cantidad del biosorbente W.

Cuadro 31. Cinetica de pseudo primer orden influencia de la cantidad del biosorbente (W): regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
W: 2 g/L	$y = -0,192\text{Ln}(x) + 0,4315$	$R^2 = 0,9297$
W: 3 g/L	$y = -1,379\text{Ln}(x) + 0,9513$	$R^2 = 0,8917$
W: 4 g/L	$y = -0,661\text{Ln}(x) + 1,7761$	$R^2 = 0,8964$

Fuente: Elaboración propia

c.- cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura.

Las evaluaciones se han realizado en funcion a los resultados del cuadro 24, obteniendose $\text{Ln}(Y_e - Y_t)$; resultados que se exponen en el cuadro 32 y el analisis de varianza en el cuadro 33; sus ecuaciones de regresión y correlación, para la influencia de la temperatura se exponen en el cuadro 35.

Cuadro 32. Cinetica de pseudo primer orden de biosorcion de Cr (VI): influencia de la temperatura

	TIEMPO	T: 20 °C	T: 25 °C	T: 30 °C
n	t (min)	Ln (Ye-Yt)	Ln (Ye-Yt)	Ln (Ye-Yt)
1	5	-0,261	-0,494	-0,527
2	8	-0,371	-0,755	-0,798
3	10	-0,713	-1,237	-1,309
4	15	-0,941	-1,660	-1,897
5	20	-1,427	-1,897	-2,040
6	30	-2,813	-3,912	-3,506
7	40	-2,995	-3,912	-3,912
8	50	-3,218	-3,912	-4,605
9	60	-3,218	-4,605	0,000
10	70	-3,218	-4,605	0,000

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 33. Análisis de varianza del Ln (Ye-Yt); - cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:tiempo	15.8748	1	15.8748	21.10	0.0001
B:Temperatura	0.68187	1	0.68187	0.91	0.3506
AA	16.7066	1	16.7066	22.21	0.0001
AB	5.78411	1	5.78411	7.69	0.0106
BB	4.37886	1	4.37886	5.82	0.0238
Error total	18.0545	24	0.752273		
Total (corr.)	68.0106	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

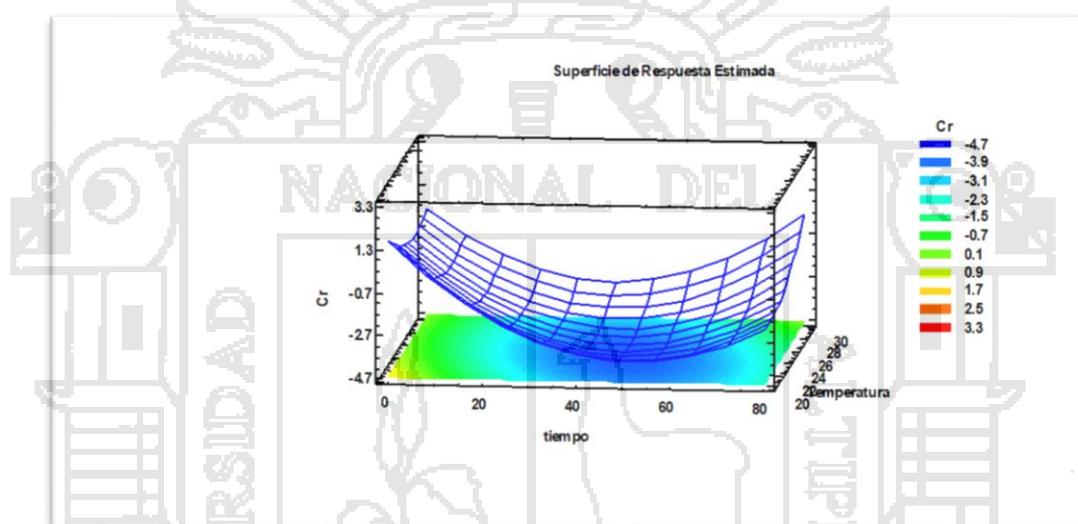


Figura 25. Superficie de respuesta del Ln (Ye-Yt); para la cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 34. Optimización de respuesta de la CF para cinetica de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Optimizar Respuesta			
Meta: minimizar Cr			
Valor óptimo = -4.18422			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
tiempo	5.0	70.0	47.4651
Temperatura	20.0	30.0	23.652

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística que muestra el cuadro 33 y la figura 25 de la superficie de respuestas del análisis de varianza de la influencia de la temperatura $T^{\circ}\text{C}$, para la cinética de pseudo primer orden de biosorción de Cr (VI), es significativo, hasta llegar al valor optima de la capacidad de adsorción Y_e de Cr (VI) mediante el $\text{Ln}(Y_e - Y_t)$ de $-4,18$ debiendose disminuir la temperatura de 25 a $23,65^{\circ}\text{C}$ y un aumento de tiempo de 30 a $47,46$ minutos, para el proceso de bioadsorción.

En el cuadro 35; se exponen las ecuaciones de regresión y correlación obtenidos de la evaluación del tiempo t (minutos) vs $\text{Ln}(Y_e - Y_t)$, para la cinética de pseudo primer orden de la biosorción de Cr (VI), respecto a la influencia de la temperatura.

Cuadro 35. Cinética de pseudo primer orden influencia la temperatura: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
T: 20°C	$y = -1,364\text{Ln}(x) + 2,3173$	$R^2 = 0,9381$
T: 25°C	$y = -1,751\text{Ln}(x) + 2,736$	$R^2 = 0,9468$
T: 30°C	$y = -2,235\text{Ln}(x) + 3,8347$	$R^2 = 0,9283$

Fuente: Elaboración propia

4.4.4. Cinética de pseudo segundo orden

El modelo cinético de Pseudo segundo orden expresa la capacidad de adsorción de la fase sólida, en el que el adsorbato es adsorbido en dos sitios activos de la masa del biosorbente (Ho, *et al.* 2000), lo que ocurre con el (BSE) de las hojas de eucalipto (*Globulos labill*). Las ecuaciones 22 y 23 fundamentan la Cinética de pseudo segundo orden en la Biosorción del cromo Cr (VI):

$$\frac{dY_t}{dt} = k_{s2} (Y_e - Y_t)^2 \quad (26)$$

K_{s2} : constante de velocidad de pseudo-segundo orden [g. (mg . min)⁻¹]

Integrando esta ecuación entre los límites $t = 0$, $Y_t = 0$ y $t = t$, $Y_t = Y_t$,

y reagrupando términos, se obtiene:

$$\frac{t}{Y_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{Y_e} t \quad (27)$$

$h = k_{s2} Y_e^2$ es la velocidad de biosorción inicial, [mg. g⁻¹. min⁻¹].

Representando t/Y_t frente a t , se obtiene Y_e , a partir de la pendiente y k_{s2} de la ordenada en el origen.

Se realizaron los análisis en base a parámetros de Influencia de: pH, Cantidad del Biosorbente y de la Temperatura; los que son expuestos a continuación.

a.- Cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Las evaluaciones se han realizado en función a resultados del cuadro 16, obteniéndose (t/Y_t) ; resultados que se exponen en el cuadro 36 y el análisis de varianza en el cuadro 37; las ecuaciones de regresión y correlación, para la influencia del pH se exponen en el cuadro 39 y sus respectivas ecuaciones.

Cuadro 36. Cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH

n	t (min)	pH: 2		pH: 3		pH: 4	
		Yt	t/Yt	Yt	t/Yt	Yt	t/Yt
1	5	0,84	5,95	0,79	6,25	0,40	12,50
2	8	0,93	8,60	0,86	9,24	0,41	19,51
3	10	0,97	10,35	0,95	10,52	0,66	15,15
4	15	0,98	15,30	1,08	13,89	0,76	19,58
5	20	1,23	16,26	1,21	16,45	0,96	20,83
6	30	1,33	22,56	1,43	20,98	1,10	27,27
7	40	1,40	28,57	1,43	27,97	1,31	30,53
8	50	1,41	35,46	1,43	34,97	1,31	38,17
9	60	1,41	42,55	1,43	41,95	1,32	45,45
10	70	1,41	49,64	1,43	48,95	1,32	53,03

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 37. Análisis de varianza para Yt - cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	1.45224	1	1.45224	399.42	0.0000
B:pH	0.179475	1	0.179475	49.36	0.0000
AA	0.416678	1	0.416678	114.60	0.0000
AB	0.077349	1	0.077349	21.27	0.0001
BB	0.114407	1	0.114407	31.47	0.0000
Error total	0.0872609	24	0.00363587		
Total (corr.)	2.78067	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística del cuadro 37 y figura 26, superficie de respuestas de la influencia del pH y tiempo de bioadsorción, el análisis de varianza de la cinética de pseudo segundo orden para la biosorción de Cr (VI), es altamente significativo, para una capacidad óptima de adsorción Yt de 1,527 mg. g⁻¹, obteniéndose al disminuir el pH de 3 a 2,78 e incrementando el tiempo de proceso de biosorción de 30 a 52,49 minutos.

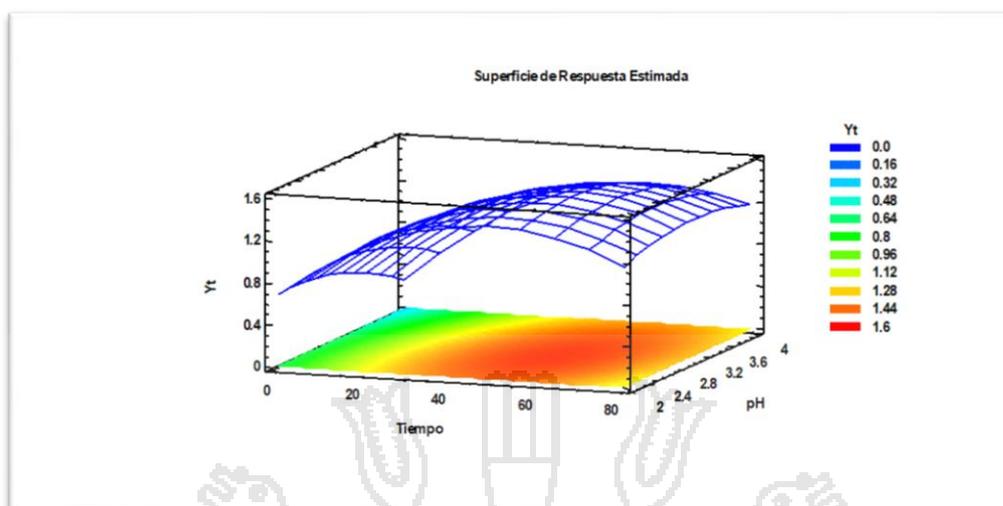


Figura 26. Superficie de respuesta para Y_t - cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 38. Respuesta para Y_t de la cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia del pH

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y_t			
Valor óptimo = 1.52762			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	5.0	70.0	52.4994
pH	2.0	4.0	2.78423

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 39. Cinetica de pseudo segundo orden influencia del pH: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
pH: 2	$y = 0,6489x + 3,5318$	$R^2 = 0,9967$
pH: 3	$y = 0,6355x + 3,544$	$R^2 = 0,9967$
pH: 4	$y = 0,5761x + 10,459$	$R^2 = 0,9765$

Fuente: Elaboración propia

b.- Cinética de pseudo segundo orden para liosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad de biosorbente (W)

Las evaluaciones se han realizado en función a resultados del cuadro 40, y figura 27 obteniéndose valores de la cantidad del biosorbente W y del tiempo de biosorción (t / Y_t), para la capacidad de biosorción Y_t de la cinética de pseudo segundo orden; cuyo análisis de varianza se muestra en el cuadro 41 y las ecuaciones de regresión y correlación, para la influencia de la cantidad del biosorbente W se exponen en el cuadro 43.

Cuadro 40. Cinética de pseudo segundo orden de biosorción de Cr (VI): influencia de la concentración de biosorbente (W)

	W: 2 (g/L)	W: 2 (g/L)	W: 3 (g/L)	W: 3 (g/L)	W:4 (g/L)	W:4 (g/L)
t (min)	Y_t	t / Y_t	Y_t	t / Y_t	Y_t	t / Y_t
5	0,50	10,00	0,60	8,33	0,70	7,14
8	0,52	15,38	0,75	10,67	0,78	10,25
10	0,52	17,86	0,99	10,10	0,92	10,86
15	0,64	23,44	1,07	14,01	0,96	15,63
20	0,72	27,78	1,34	14,93	0,98	20,40
30	0,79	37,97	1,50	20,00	1,35	22,22
40	0,80	50,00	1,50	26,67	1,35	29,62
50	0,80	62,50	1,52	32,89	1,36	36,76
60	0,90	66,67	1,52	39,47	1,36	44,11
70	0,90	77,78	1,53	45,75	1,37	51,09

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 41. Análisis de varianza para Y_t - cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	1.11971	1	1.11971	105.65	0.0000
B:W	0.85249	1	0.85249	80.44	0.0000
AA	0.320278	1	0.320278	30.22	0.0000
AB	0.0412133	1	0.0412133	3.89	0.0602
BB	0.691227	1	0.691227	65.22	0.0000
Error total	0.254351	24	0.0105979		
Total (corr.)	3.51562	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

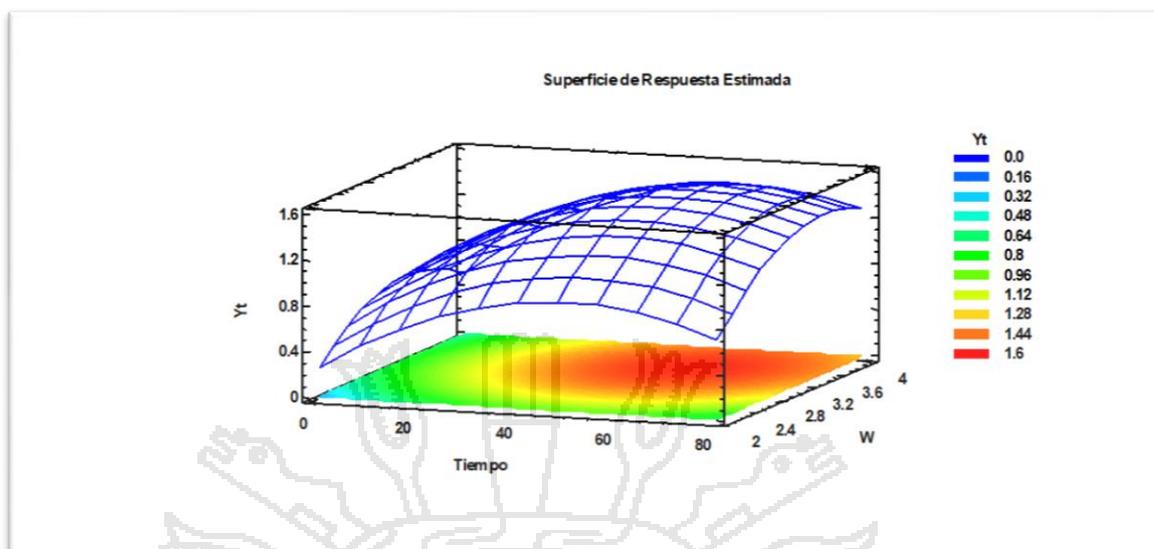


Figura 27. Análisis de varianza para Y_t de la cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 42. Optimizacion para Y_t de la cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y_t			
Valor óptimo = 1.5606			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	5.0	70.0	54.9208
W	2.0	4.0	3.39109

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística que muestra el cuadro 37 del análisis de varianza de la influencia de cantidad del biosorbente W para la cinetica de pseudo segundo orden de biosorción de Cr (VI), es altamente significativo para obtener la capacidad optima de adsorción Y_t de 1,56 mg. g^{-1} , que se lograra aumentando el biosorbente W, de 3 a 3,39 g. L^{-1} , e incrementando el tiempo de proceso de 30 a 54,92 minutos.

Cuadro 43. Cinetica de pseudo segundo orden influencia la cantidad del biosorbente (W): regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
W: 2 g/L	$y = 1,0246x + 7,5174$	$R^2 = 0,9934$
W: 3 g/L	$y = 0,5709x + 4,6994$	$R^2 = 0,9935$
W: 4 g/L	$y = 0,6378x + 4,5002$	$R^2 = 0,9656$

Fuente: Elaboración propia

c.- Cinética pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Las evaluaciones se han realizado en valores del cuadro 22, obteniéndose (t / Yt) y capacidad de biosorción Yt, para temperaturas de 20, 25 y 30 °C de la cinética de pseudo segundo orden, resultados que se tienen en el cuadro 44 y figura 28 de la superficie de respuestas y el cuadro 47 que expone los valores de regresión y correlación: tiempo t (minutos) vs (t / Yt).

Cuadro 44. Cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura (T °C)

	T: 20°C	T: 20°C	T: 25°C	T: 25°C	T: 30°C	T: 30 °C
t (min)	Yt	t /Yt	Yt	t /Yt	Yt	t /Yt
5	0,75	6,67	0,91	5,49	0,93	5,38
8	0,83	9,64	1,05	7,62	1,07	7,48
10	1,03	9,71	1,23	8,13	1,25	8
15	1,13	13,27	1,33	11,28	1,37	10,95
20	1,28	15,63	1,37	14,6	1,39	14,39
30	1,46	20,55	1,50	20	1,49	20,13
40	1,47	27,21	1,50	26,67	1,50	26,67
50	1,48	33,78	1,50	33,33	1,51	33,11
60	1,48	40,54	1,51	39,74	1,52	39,47
70	1,48	47,3	1,51	46,36	1,52	46,05

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 45. Análisis de varianza para y_t de la cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tiempo	0.7729	1	0.7729	130.70	0.0000
B:Temperatura	0.0401162	1	0.0401162	6.78	0.0155
AA	0.368777	1	0.368777	62.36	0.0000
AB	0.0268734	1	0.0268734	4.54	0.0435
BB	0.0129067	1	0.0129067	2.18	0.1526
Error total	0.141922	24	0.00591343		
Total (corr.)	1.62902	29			

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

La estadística de la cinetica de pseudo segundo orden de la biosorción de Cr (VI), que muestra el cuadro 45 y figura 28 de superficie de respuestas, de análisis de varianza significativa para la capacidad optima de adsorción Y_t de $1,599 \text{ mg. g}^{-1}$ se obtiene aumentando la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $26,56 \text{ }^\circ\text{C}$, con incremento del tiempo de bioadsorción de 30 a 49 minutos. En el cuadro 47 se exponen los valores de las ecuaciones de regresión y correlación.

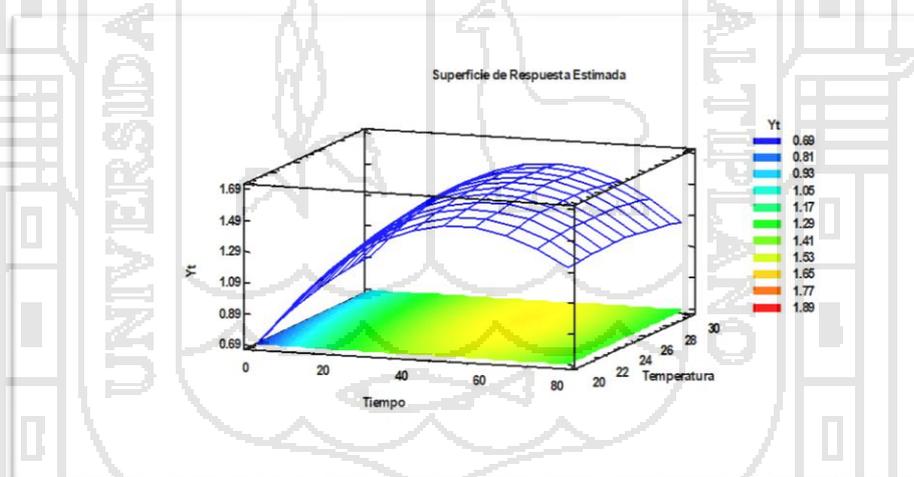


Figura 28. Optimización de respuesta para Y_t de la cinetica de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 46. Optimización de respuesta para para Y_t de la cinética de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Optimizar Respuesta			
Meta: maximizar Y_t			
Valor óptimo = 1.59922			
<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
Tiempo	5.0	70.0	49.0035
Temperatura	20.0	30.0	26.5678

Fuente: Salida Statgraphics Centurión XVI Versión 16.1.18

Cuadro 47. Cinética de pseudo segundo orden influencia de la temperatura: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
T: 20 °C	$y = 0,6107x + 3,6213$	$R^2 = 0,9971$
T: 25 °C	$y = 0,6269x + 2,0121$	$R^2 = 0,9992$
T: 30 °C	$y = 0,6253x + 1,9051$	$R^2 = 0,9994$

Fuente: Elaboración propia

4.4.5. Cinética de segundo orden

Las ecuaciones 20 y 21, fundamentan la Cinética de Segundo Orden

$$\frac{dY_t}{dt} = k_2 (Y_e - Y_t)^2 \tag{29}$$

K_2 es la constante de velocidad de segundo orden en $[g. (mg. min)^{-1}]$, para la Bioadsorción del cromo Cr (VI). Integrando la ecuación entre condiciones de límite $t = 0, Y_t = 0$ y $t = t, Y_t = Y_t$, se obtiene

$$\frac{1}{(Y_e - Y_t)} = \frac{1}{Y_e} + k_2 t \tag{30}$$

Representando $1/(y_e - y_t)$ frente a t , se obtiene el valor de la constante k_2 a partir de la pendiente.

Los análisis se realizaron en base a la Influencia de los parámetros de: pH, Cantidad de Biosorbente y de la Temperatura.

a.- Cinética de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de pH

De los Cuadros 12 y 16; se obtienen $1/(Y_e - Y_t)$ para pH: 2, 3 y 4; para la cinética de segundo orden de la biosorción de Cr (VI), resultados que se muestran en el cuadro 48 y en el cuadro 49 se muestra la regresión y correlación obtenidos de los valores de tiempo t (minutos) vs $1/(Y_e - Y_t)$, del comportamiento de los pH expuestos.

Cuadro 48. Cinética de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de pH

	Tiempo	pH:2	pH: 3	pH: 4
n	t (min)	1 / (Ye-Yt)	1 / (Ye-Yt)	1 / (Ye-Yt)
1	5	1,562	1,449	0,925
2	8	1,818	1,612	0,934
3	10	1,960	1,886	1,219
4	15	2,000	2,500	1,388
5	20	4,000	3,703	1,923
6	30	6,666	20,000	2,631
7	40	12,500	20,000	5,882
8	50	12,500	20,000	5,882
9	60	12,500	20,000	6,250
10	70	12,500	20,000	6,250

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 49. Cinetica de segundo orden influencia del pH: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
pH: 2	$y = 0,2087x + 0,3737$	$R^2 = 0,8886$
pH: 3	$y = 0,3578x + 0,0959$	$R^2 = 0,7794$
pH: 4	$y = 0,0993x + 0,2709$	$R^2 = 0,9096$

Fuente: Elaboración propia

b.- Cinética de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad de biosorbente (W)

Cuadro 50. Cinetica de segundo orden para biosorción de Cr (VI): influencia de la cantidad del biosorbente (W)

Tiempo	W: 2 g/L	W:3 (g/L)	W:4 (g/L)
t (min)	1 / (Ye-Yt)	1 / (Ye-Yt)	1 / (Ye-Yt)
5	0,934	1,030	1,149
8	0,952	1,219	1,265
10	0,952	1,724	1,538
15	1,075	2,000	1,639
20	1,176	4,344	1,694
30	1,282	14,285	4,545
40	1,298	14,285	4,545
50	1,298	20,000	4,761
60	1,492	20,000	4,761
70	1,492	25,000	5,000

Fuente: Elaboración propia

Las evaluaciones se realizaron en base a los Cuadros 13 y 19; para obtener los valores de $1/(Ye-Yt)$, considerando las cantidades de biosorbente W de 2, 3 y 4 g.L⁻¹; para la cinética de segundo orden de la biosorción de Cr (VI), los resultados se muestran en el cuadro 50 y en el cuadro 51 se muestra la regresión y correlación obtenidos de los valores

de tiempo t (minutos) vs $1/(Ye-Yt)$, de la influencia de la cantidad de biosorbente (W)

Cuadro 51. Cinetica de segundo orden influencia de la cantidad de biosorbente (W): regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
W: 2 g/L	$y = 0,0088x + 0,9233$	$R^2 = 0,9255$
W: 3 g/L	$y = 0,3934x - 1,7285$	$R^2 = 0,9552$
W: 4 g/L	$y = 0,0683x + 0,9847$	$R^2 = 0,8343$

Fuente: Elaboración propia

c.- Cinética de segundo orden para biosorción de Cr (VI) influencia de la temperatura

Las evaluaciones se realizaron en base al Cuadro 24; para obtener los valores de $1/(Ye-Yt)$, considerando las temperaturas de 20, 25 y 30 °C; y para la cinética de segundo orden de la biosorción de Cr (VI), los resultados se muestran en el cuadro 52 y en el cuadro 53 se muestra la regresión y correlación obtenidos de los valores de tiempo t (minutos) vs $1/(Ye-Yt)$, de la influencia de las temperaturas expuestas.

Cuadro 52. Cinetica de segundo orden para biosorción de Cr (VI) influencia de la temperatura (T °C)

Tiempo t (min)	T: 20 °C 1 / (Ye-Yt)	T: 25 °C 1 / (Ye-Yt)	T: 30 °C 1 / (Ye-Yt)
5	1,298	1,639	1,694
8	1,449	2,127	2,222
10	2,040	3,448	3,703
15	2,564	0,263	5,263
20	4,166	6,666	7,692
30	16,666	50,000	33,333
40	20,000	50,000	50,000
50	25,000	50,000	100,000
60	25,000	100,000	20,000
70	25,000	100,000	20,000

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 53. Cinetica de segundo orden influencia de la temperatura: regresión y correlación

Parámetro	Regresión – Correlación	
T: 20 °C	$y = 0,4487x - 1,5021$	$R^2 = 0,9108$
T: 25 °C	$y = 1,6533x - 14,507$	$R^2 = 0,9225$
T: 30 °C	$y = 0,7009x + 2,8027$	$R^2 = 0,2767$

Fuente: Elaboración propia

4.5. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA CINETICA DE BIOSORCION DE Cr (VI) POR EL BIOSORBENTE BSE.

La cinética de biosorción de cromo Cr (VI) por el biosorbente BSE, fueron evaluados según resultados experimentales de los tres modelos cinéticos de: pseudo primer orden, de segundo orden y pseudo segundo orden; para los parámetros de influencia de: pH, cantidad del biosorbente W y temperatura °C. Los resultados de los modelos cinéticos se muestran en los siguientes cuadros:

- **Modelo cinetico para analisis de la influencia del pH en la biosorción de Cr (VI).**

Cuadro 54. Modelo cinetico para analisis de la influencia del pH en la biosorción de Cr (VI)

pH	Pseudo-Primer Orden		Segundo Orden		Pseudo-Segundo Orden			
	K ₁	R ²	K ₂	R ²	Y _e	h	K _{s2}	R ²
2	-1,021	0,92	0,208	0,88	1,541	1,487	3,531	0,99
3	-1,258	0,89	0,357	0,77	1,573	1,429	3,544	0,99
4	-0,869	0,93	0,099	0,90	1,735	3,471	10,459	0,97

Fuente: Elaboración propia

Donde:

K_1	: (min ⁻¹)	
R^2	: correlación	
K_2	: [g.(mg.min) ⁻¹]	
Y_e	: (mg.g ⁻¹)	Capacidad Máxima de biosorción.
h	: mg.(g.min) ⁻¹	Velocidad del Proceso de biosorción
K_{s2}	: [g.(mg.min) ⁻¹]	

El modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales para valores de pH 2 y 3; con valor de correlación de $R^2 = 0,99$ y capacidad de biosorción de $Y_e = 1,573 \text{ mg. g}^{-1}$. Para el pH 3; comparando los resultados del cuadro 16 y figura 17, muestra una mayor capacidad de biosorción de equilibrio de $Y_e=1,430 \text{ mg.g}^{-1}$; resultados que ratifican que el proceso de biosorción para remoción de Cr (VI) utilizando biosorbente BSE se debe controlar a pH 3.

Respecto a la velocidad de biosorción h , se tiene un valor máximo de $1,487 \text{ mg. (g. min)}^{-1}$ para pH 2 y $h= 1,429 \text{ mg. (g. min)}^{-1}$ para pH 3, por lo que el proceso de biosorción a valores menores a pH 3, son más rápidas; y con relación a la constante de cinética de reacción de la biosorción K_{s2} ; el mayor valor es de $3,544 \text{ [g. (mg. min)}^{-1}]$ para pH 3, lo que ratifica que a pH 3 se tiene una mejor bioadsorción. Comportamientos similares se han obtenido utilizando biosorbente de carbón activado preparado a partir de diferentes tipos de biomasa residual (Hamadi, Chen, Farid, & Lu, 2001) y (Demirbas *et al.* , 2004).

- **Modelo cinetico para analisis de la influencia de la cantidad de biosorbente (W) en la biosorción de Cr (VI).**

En el cuadro 55, se comparan los resultados de los tres modelos cinéticos para el efecto de la influencia de la cantidad de biosorbente W , en la biosorción de Cr (VI)

Cuadro 55. Modelo cinetico para analisis de la influencia de la cantidad de biosorbente (W) en la biosorción de Cr (VI)

W (g/L)	Pseudo-Primer Orden		Segundo Orden		Pseudo-Segundo Orden			
	K ₁	R ²	K ₂	R ²	Y _e	h	K _{s2}	R ²
2	-0,192	0,95	0,008	0,92	0,976	7,881	7,517	0,99
3	-1,379	0,95	0,393	0,95	1,753	1,531	4,694	0,99
4	-0,661	0,89	0,068	0,83	1,567	1,830	4,500	0,96

Fuente: Elaboración propia

Donde:

K₁ : (min⁻¹)

R² : correlación

K₂ : [g.(mg.min)⁻¹]

Y_e : (mg.g⁻¹) Capacidad Máxima de Sorción.

h : mg.(g.min)⁻¹ Velocidad del Proceso de Sorción

K_{s2} : [g. (mg.min)⁻¹]

En el cuadro 55 se muestra que el modelo cinético de pseudo segundo orden es el que mejor reproduce la influencia de la cantidad de biosorbente W, para 2 y 3 g. L⁻¹ para la biosorción de Cr (VI), con valores de R² = 0,99; en el que el biosorbente de W: 3 g. L⁻¹, muestra el valor más alto de la capacidad de biosorción Y_e = 1,751 mg. g⁻¹, lo que concuerda con los valores mostrados en el cuadro 19 y figura 19; en el que la cantidad de W: 3 g. L⁻¹ reporta la capacidad máxima de biosorción de Y_e=1,50 mg. g⁻¹, valor moderadamente menor, por lo tanto el biosorbente de W: 3 g. L⁻¹ es el valor representativo para la biosorción de Cr (VI). Respecto a la velocidad de biosorción h se tienen valores de correlación de R² = 0,99 para W: 2 y 3 g. L⁻¹ ; con un valor máximo de h para el biosorbente de W: 2 g. L⁻¹, con velocidad de biosorción de 7,881 mg. (g. min)⁻¹, seguido para W: 3 g. L⁻¹; lo que explica que para una buena

biosorción se debe trabajar con cantidades de W: 2 y 3, g. L⁻¹. Respecto a la constante de la cinética de biosorción K_{s2} el mayor valor corresponde para W: 2 g. L⁻¹ con K_{s2} = 7,517 g. (mg. min)⁻¹, seguido de W: 3 g. L⁻¹ con K_{s2} = 4,694 g. (mg. min)⁻¹, resultados que indican que se debe trabajar para una buena biosorción del Cr (VI) con cantidades de biosorbente BSE entre valores de W: 2 y 3 g. L⁻¹.

- **Modelo cinetico para analisis de la influencia de la temperatura (T) para biosorción de Cr (VI)**

Cuadro 56. Modelo cinetico para analisis de la influencia de la temperatura (T) para biosorción de Cr (VI)

T (°C)	Pseudo-Primer Orden		Segundo Orden		Pseudo-Segundo Orden			
	K ₁	R ²	K ₂	R ²	Y _e	h	K _{s2}	R ²
20	-1,364	0,93	0,448	0,91	1,637	1,350	3,621	0,99
25	-1,751	0,94	1,653	0,92	1,595	0,790	2,012	0,99
30	-2,235	0,92	0,700	0,27	1,599	0,744	1,905	0,99

Fuente: Elaboración propia

En el cuadro 56, se comparan los resultados de los tres modelos cinéticos para el efecto de la influencia de la temperatura para la biosorción de Cr (VI). En el cuadro 22 y figura 21, se muestra el efecto de la temperatura en la cinética de la biosorción de cromo Cr (VI) por el biosorbente BSE, desde soluciones acuosas; la cinética de biosorción del modelo de pseudo segundo orden es el que mejor reproduce los resultados experimentales con un valor de R² = 0,99 para las temperaturas de 20, 25 y 30 °C. En el cuadro 22 para 25 °C y 30 minutos de biosorción, se tiene la capacidad máxima de biosorción de equilibrio Y_e=1,50 mg. g⁻¹, comparado a los valores evaluados en la cinética de biosorción de pseudo segundo orden para las tres temperaturas; este valor es

moderadamente menor a $Y_e=1,637 \text{ mg. g}^{-1}$ para $20 \text{ }^\circ\text{C}$; $1,595 \text{ mg. g}^{-1}$ para $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1,599 \text{ mg. g}^{-1}$ para $30 \text{ }^\circ\text{C}$; por lo tanto la biosorción debe realizarse entre 20 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, valores próximos al equilibrio de biosorción de $Y_e=1,50 \text{ mg. g}^{-1}$, expuesto en cuadro 21 para la temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Respecto a la velocidad de biosorción h , se tiene un valor máximo de $h=1,350 \text{ mg. (g. min)}^{-1}$, para $20 \text{ }^\circ\text{C}$ seguido de 25°C , concluyéndose que son adecuadas las velocidades de biosorción a dichas temperaturas. Respecto a la constante cinética de reacción de biosorción K_{s2} , los mayores valores se reportan para las temperaturas de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{s2} = 3,621905 \text{ g. (mg. min)}^{-1}$; seguido por $K_{s2} = 2,012 \text{ [g. (mg.min)}^{-1}]$ para $25 \text{ }^\circ\text{C}$; lo que ratifica que se puede trabajar indistintamente a temperaturas de 20 o a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para obtener una mejor bioadsorción. Resultados similares fueron obtenidos por (Ho., *et al.* 2000), (Aksu., *et al.* 2006), (Machado., *et al.* 2002).

4.5.1. Energía de activación (E_o) en la cinética de pseudo segundo orden y la influencia de la temperatura

La influencia del parámetro temperatura en la cinética de pseudo segundo orden con $R^2 = 0,99$ es el que mejor explica los resultados experimentales para las tres temperaturas, por lo tanto la energía de activación del biosorbente depende de la temperatura, fenómeno que se evalúa por la ecuación de Arrhenius cuya forma linealizada es expresado por la siguiente ecuación:

$$\ln(K_{s2}) = \ln A_o - \frac{E_a}{RT} \quad (30)$$

Donde:

A_o : Constante de Arrhenius, independiente de la temperatura

E_a : Energía de activación (kJ. Mol^{-1})

R : Constante universal de los gases [$8,314 \times 10^{-3} \text{ (kJ. Mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$]

T : Temperatura (K)

En la expresión (30) al representar $\ln(k_{s2})$ frente a $1/T$, se obtiene la ecuación que se muestra en la figura 29, cuya pendiente es el valor de la energía de activación (E_a). Los resultados se muestran en el cuadro 57.

Cuadro 57. Energía de activación (E_o) en la cinetica de pseudo segundo orden para temperaturas (T)

n	T (°C)	T (K)	1/T	Ks2	Ln(Ks2)
1	20	293	0,00340	3,621	1,286
2	25	298	0,00335	2,012	0,699
3	30	303	0,00330	1,905	0,644

Fuente: Elaboración propia

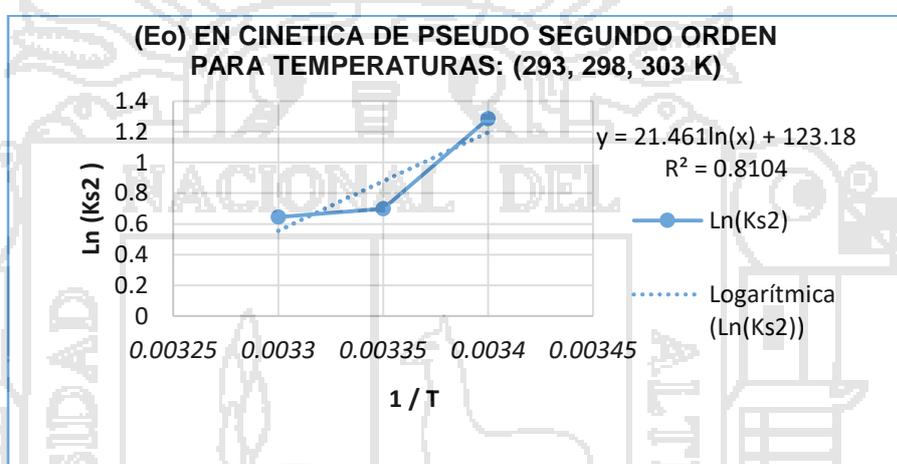


Figura 29. Energía de activación (E_o) en la cinetica de pseudo segundo orden para temperaturas (T)

Fuente: Elaboración propia

El ajuste de la cinética de pseudo segundo orden para las temperaturas de 20°C, 25°C y 30°C, en el que se utilizaron de 3 g. L⁻¹ de biosorbente BSE, a pH 3, con tiempo de reacción por 30 minutos y agitación a 200 rpm, se obtiene un valor de energía de activación $E_o = 21,46 \text{ kJ. Mol}^{-1}$, con un coeficiente de regresión, $R^2 = 0,81$. Se tiene que el valor evaluado de la energía de activación E_o es superior al rango de 5 - 20 kJ. Mol⁻¹, considerado para procesos de interacción de tipo físico (Glasstone, 1941), por lo tanto el biosorbente BSE de las hojas de

eucalipto (*Globulus labill*), retiene al cromo Cr (VI) en un proceso de interacción físico-químico; con remoción directa de cromo Cr (VI) y en forma indirecta con reducción del Cr (VI) a Cr (III), proceso que ocurre en la biosorción de Cr (VI) a $\text{pH} < 3$ (Namasivayan y Höll. 2004), cabe indicar que la cinética de pseudo segundo orden tiene la velocidad adsorción más alta de $h = 0,790$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, lo que confirma que la biosorción de cromo Cr (VI) también se debe realizar a la temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, para obtener una capacidad máxima de biosorción esperada de $Y_e = 1,595\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; con un rendimiento de $R^2 = 0,99$ tal como se reporta en el cuadro 56. Los resultados de equilibrio de biosorción a la temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$, se evaluaron por dos modelos de ajuste cinético de: Langmuir y de Freundlich, para determinar el equilibrio del proceso de biosorción del Cr (VI).

4.5.2. Ajuste a un modelo de equilibrio para biosorción de cromo Cr (VI)

Se describió que el proceso de biosorción se desarrolla entre una fase sólida (sorbente: biosorbente BSE) y una fase líquida (solvente: agua), que generalmente contiene las especies disueltas que van a ser adsorbidas (sorbato: ion metálico) en este caso el Cr (VI). Si existe afinidad entre el sorbente y el sorbato, este último es atraído hacia el sólido biosorbente y enlazado por diferentes procesos; hasta establecerse un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido biosorbente BSE, a una determinada concentración final C_f en la fase líquida. Este equilibrio de bioadsorción es evaluado por diferentes modelos matemáticos denominados Isotermas de Sorción, que relaciona

la cantidad retenida de sorbato y la que permanece en disolución cuando alcanza el equilibrio a una temperatura constante (Ho., *et al.* 2002).

Existen varios modelos para el estudio de biosorción, los más utilizados son el modelo de Freundlich y el modelo de Langmuir; modelos que se han utilizado para describir el equilibrio de biosorción de Cr (VI), con sorbente sólido BSE hojas de eucalipto (*Globulus labill*).

El estudio del equilibrio de biosorción se ha realizado variando la concentración de Cr (VI) de 5,5 a 52 mg. L⁻¹, a 25 °C, a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de biosorbente BSE, con contacto por 30 minutos y agitación a 200 rpm. En el cuadro 58 y figura 30, se tiene a la concentración de cromo Cr (VI) vs capacidad de retención de Cr (VI) por el biosorbente, Ye: mg. g⁻¹; (mg de sorbato Cr adsorbido, por g de biosorbente BSE), en fase líquida Ce: mg. L⁻¹ (mg de sorbato cromo, por litro de la solución acuosa).

Cuadro 58. Resultados del proceso de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI)

n	Co(mg/L)	Ce(mg/L)	Ye(mg/g)	Cee(mg/L)	%A
1	5,50	0,005	1,831	5,495	99,90
2	12,50	0,090	4,130	12,410	99,28
3	15,50	0,130	5,123	15,370	99,16
4	20,00	0,370	6,543	19,501	98,15
5	25,00	0,499	8,167	24,501	98,00
6	30,00	0,760	9,746	29,240	97,46
7	38,00	1,520	12,160	36,480	96,00
8	41,40	1,800	13,200	39,600	95,65
9	43,00	1,830	13,723	41,170	95,74
10	52,00	2,710	16,430	49,290	94,78

FUENTE: Análisis de Biosorción de Cr (VI), Laboratorios Analíticos del Sur

Donde:

Co: Concentración inicial de Cr (VI) en la fase líquida, mg. L⁻¹

Ce: Concentración de equilibrio de Cr (VI) en la fase líquida, mg. L⁻¹

Y_e : Cr (VI) retenido por unidad de masa del sorbente, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

C_{ee} : Concentración de equilibrio de Cr (VI) en el biosorbente y líquido solvente, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

En la figura 30 se muestra el modelo de avance de la isoterma de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI) y la capacidad de biosorción.

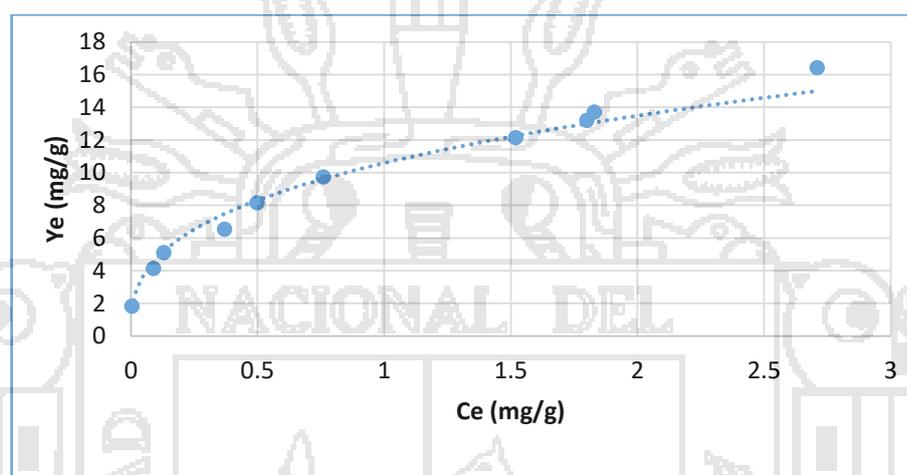


Figura 30. Proceso de adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI)

Fuente: Elaboración propia

Se observa el proceso experimental de biosorción de Cr (VI) para diferentes concentraciones de Cr (VI) de $5,50$ a $52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, condicionados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, a pH 3, con $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de masa de biosorbente, por 30 minutos de tiempo de contacto y agitación a 200 rpm; en esta se muestra la capacidad Y_e de adsorción de Cr (VI) por el biosorbente BSE, frente a la concentración de Cr (VI) que queda en la disolución después de alcanzar el equilibrio C_{ee} . Para la interpretación de estos resultados experimentales, se han ajustado a las isotermas del modelo de Freundlich y el modelo de Langmuir.

- **ISOTERMA DE FREUNDLICH**

El modelo de Freundlich supone que la superficie del sorbente es heterogénea y que los sitios de sorción tienen diferentes afinidades, primero serán ocupadas las posiciones de mayor afinidad y posteriormente son ocupadas por el resto y así mismo se asume que la unión de adsorción es de interacción de tipo físico.

Freundlich en 1906, al estudiar la sorción de un carbón de origen animal encuentra una relación de modelo potencial entre el soluto y la concentración de equilibrio de adsorción, expresado por la ecuación de:

$$Y_e = K_f C_e^{1/n} \quad (31)$$

Donde:

Y_e : Cantidad del ion metálico retenido por unidad de masa del sorbente, mg. g^{-1}

C_e : Concentración de equilibrio del ion metálico en fase del biosorbente sólido, mg. L^{-1}

K_f : Constante de equilibrio, $(\text{mg. g}^{-1}) (\text{L. mg})^{1/n}$

n : Constante relacionada con la afinidad entre el sorbente y el sorbato.

De la ecuación 31, tomando logaritmos, es linealizada:

$$\text{Log } Y_e = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C_e \quad (32)$$

Representando $\text{Log } Y_e$ frente a $\text{Log } C_e$, se obtiene una nueva ecuación en la que la pendiente representa n y la ordenada en el origen representa K_f . En la figura 31, se muestran el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich, proceso desarrollado a las condiciones de: temperatura a $25\text{ }^\circ\text{C}$, a pH 3, con 3 g.L^{-1} de biosorbente

BSE, para un tiempo de contacto por 30 minutos y agitación a 200 rpm. Así mismo en el cuadro 59, se muestran los valores obtenidos de los parámetros considerados para este modelo de isoterma.

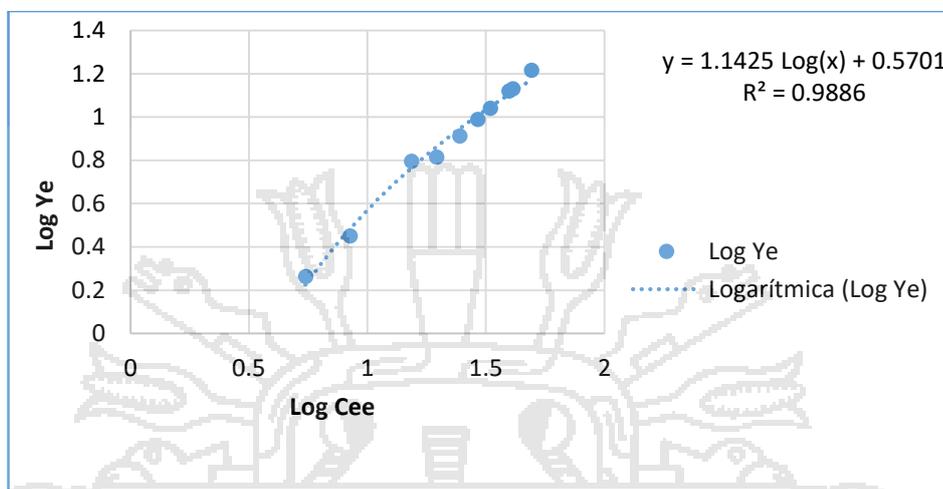


Figura 31: Modelo de freundlich para equilibrio de biosorción de Cr (VI)

Fuente: Elaboración propia

Cuadro 59. Valores para el modelo de la isoterma de freundlich

T °C	K _f	n	R ²
25	0,5701	1,1425	0,9886

El proceso de equilibrio de biosorción del modelo de Freundlich, reporta valores de $n > 1$, que indica, que existe alta afinidad entre el sorbente-sorbato y por lo tanto es aceptable el proceso de adsorción, ratificado con el valor de $R^2 = 0,9886$ valores obtenidos que ajusta correctamente a los datos experimentales de bajas concentraciones del ion Cr (VI), ya que no admite fenómenos de saturación, aun siendo ligeramente mayor al valor de $R^2 = 0,9424$ determinado para el modelo de Langmuir, lo que es concordante por calificaciones de varios investigadores (Ibañez y Umetsu. 2004), (Lyubchik., *et al.* 2004).

Respecto al valor de $1/n$, si los valores están comprendidos entre las cantidades de 0,1 a 1,0 nos indica que el proceso de biosorción es favorable por tener afinidad entre el sorbente y el sorbato. (McKay., *et al.* 1982), (Lyubchik., *et al.* 2004) y (Namasivayam y Höll. 2004); para el presente modelo se tiene un valor de $1/n = 0,87$ por lo tanto el proceso de biosorción es favorable por tener alta afinidad entre el sorbato Cr (VI) y el sorbente BSE de las hojas de eucalipto (*Globulus labill*).

• ISOTERMA DE LANGMUIR

El modelo de Langmuir (1918) es utilizado para estudiar la sorción de un soluto desde una fase líquida, en este modelo la atracción entre los iones del metal y la superficie del material sorbente se basa en las fuerzas físicas electroestáticas o de Van der Waals y se asume que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y así mismo una vez que el ion ocupa un lugar, no puede ocurrir otra vez otra sorción en este mismo sitio (Davis *et al.*, 2003). El modelo de la isoterma de Langmuir es representado por la ecuación:

$$Y_e = \frac{b Y_m C_e}{1 + b C_e} \quad (33)$$

Donde:

Y_e : Cantidad del ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente, mg. g⁻¹

C_e : Concentración en equilibrio del ion metálico en la fase líquida, mg. L⁻¹

Y_m : constante de Langmuir que expresa la máxima capacidad de sorción para una mono capa completa, mg. g⁻¹

b : constante de Langmuir que expresa la afinidad entre el sorbente y el sorbato, L. mg⁻¹

La ecuación (33), puede ser linealizada en la forma siguiente:

$$\frac{C_e}{Y_e} = \frac{1}{Y_m \times b} + \frac{C_e}{Y_m} \quad (34)$$

Representado C_e/Y_e frente a C_e , se obtiene una ecuación lineal cuya pendiente determina el valor de Y_m y la intercepción en la ordenada es el valor b . En el cuadro 60 y la figura 32, se presenta el ajuste al modelo cinético experimental de Langmuir, para las condiciones de adsorción para diferentes concentraciones de Cr (VI), desde 5,50 a 52 mg. L⁻¹, procesados a 25 °C de temperatura, a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de masa de biosorbente BSE, para un tiempo de 30 minutos de contacto y agitación a 200 rpm.

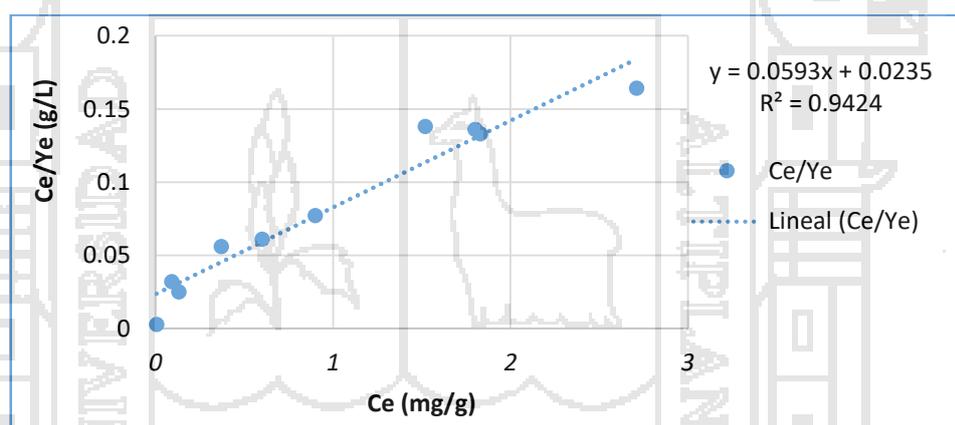


Figura 32. Modelo de langmuir para equilibrio de biosorción de Cr (VI)
Fuente: Elaboración propia

El modelo de Langmuir reproduce en forma satisfactoria los datos experimentales con un valor de R^2 de 0,9424 de incertidumbre de biosorción, comparado al valor de R^2 0,9866 del modelo de Freundlich, por lo tanto el modelo de Freundlich es el que mejor explica la retención del Cr (VI) a bajas concentraciones, tal como ocurre con otros biosorbentes de origen vegetal (Volesky y Holan. 1995).

Cuadro 60. Capacidad maxima de biosorcion (Y_m) y finidad sorbente-sorbato (b) para biosorcion de Cr (VI)

Y_m , mg. g ⁻¹	b , L. mg ⁻¹	T, °C	R ²
16,839	0,0235	25	0,9424

Fuente: Elaboración propia

En el campo de biosorción reportan diversos valores para la capacidad máxima de biosorción (Y_m) que dependen del tipo de biosorbente y de las condiciones del proceso. El cuadro 61, muestra la capacidad máxima de biosorción de Cr (VI) empleando distintos materiales de sorbentes.

Cuadro 61. Capacidad maxima de biosorcion (Y_m) de Cr (VI) empleando distintos materiales sorbentes

BIOSORBENTE	Y_m , mg/g	REFERENCIAS
Biopolímeros de alginato	0,83 (30°C)	Bajpai., <i>et al.</i> (2004)
Carbón de cascara de coco	2,18 (30°C)	Babel y Kurniawan (2004)
Carbón activo de estiércol de vaca	10,1 (30°C)	Das., <i>et al.</i> (200)
Carbón activo serrín del árbol del coco	3,46 (30°C)	Selvi., <i>et al.</i> (2001)
Serrín pirolizado	2,29 (40°C)	Hamadi., <i>et al.</i> (2001)
Alga marina “Sargassum”	9,00 (25°C)	Kratochvil., <i>et al.</i> (1998)
Corcho	19,50 (25°C)	Bayley., <i>et al.</i> (1999)
Corteza de pino	19,54 (25 °C)	Bayley., <i>et al.</i> (1999)
Quitosan	29,00 (30°C)	Bayley., <i>et al.</i> (1999)
<i>Mucor hiemalis</i>	53,50 (50°C)	Tewari., <i>et al.</i> (2005)

Los valores determinados en la isoterma de Langmuir, permiten determinar el parámetro de equilibrio R_L definido por la expresión siguiente:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \quad (35)$$

Donde:

b: constante de Langmuir

Co: concentración inicial de Cr (VI), mg. L⁻¹

El parámetro de equilibrio R_L indica el tipo de afinidad del isoterma, con valores comprendidos entre 0 y 1 es un sistema isotérmico favorable, si los valores tienden hacia 0, la adsorción es muy favorable en condiciones experimentadas con el biosorbente (Namasivayam y Höll.2004), y el valor alto de b indica la alta afinidad del biosorbente por el soluto (McKay., *et al.* 1982), (Namasivayam., *et al.* 2004). En la figura 60 se presentan los valores encontrados de R_L en función de la concentración inicial de Cr (VI), Co mg.L⁻¹; evaluadas para el biosorbente BSE de hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*), los valores de R_L son favorables en las condiciones experimentadas, debido a que se encuentran comprendidos entre 0 y 1; siendo altamente favorable a bajas concentraciones iniciales Co de Cr (VI), y al incrementar estas concentraciones R_L , tiende hacia 0, resultados que se exponen en la figura 33, por lo tanto el proceso de biosorción es favorable y se despliega a ser irreversible (McKay., *et al.* , 1982), (Namasivayam., *et al.* , 2004).

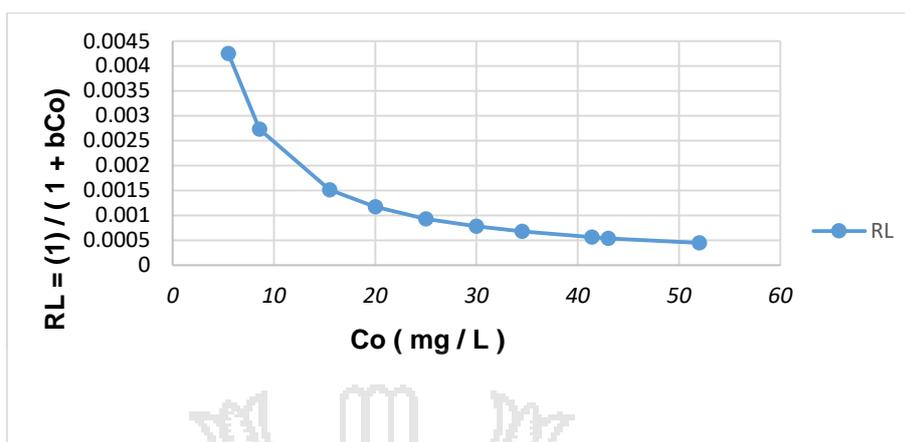


Figura 33. Parametro de equilibrio RL de langmuir para biosorcion de Cr (VI)

Fuente: Elaboración propia

4.5.3. PARAMETRO TERMODINAMICO DE ENERGIA LIBRE ΔG A PARTIR DEL MODELO DE LANGMUIR

Del modelo de Langmuir el valor obtenido para la constante b; esta permite determinar la energía libre ΔG, de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\Delta G = R T \ln b \quad (36)$$

Donde:

R: $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ Constante universal de los gases.

T: Temperatura, K.

b: Constante del modelo de Langmuir

Por lo tanto el valor de la energía libre ΔG es:

$$\Delta G = [8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}] (298 \text{ K}) (\ln 0,0235)$$

$$\Delta G = - 9,292 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$$

El valor negativo de la energía libre ΔG, indica que la biosorción de cromo (VI) por el biosorbente BSE de las hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*), es un proceso espontaneo y tiene alta afinidad para el catión Cr (VI) y favorece cuando se incrementa la temperatura.

Das., *et al* , (2000) encontró un valor de ΔG de $-23,50 \text{ kJ. (mol)}^{-1}$ para una temperatura de 30°C a 60°C para biosorción de cromo (VI) con carbón activado de estiércol de vaca, así mismo Hamadi., *et al* , (2001), determino la ΔG de $-12,33 \text{ kJ. (mol)}^{-1}$ a temperatura de 22°C para biosorción de cromo (VI) con carbón activado obtenido a partir de la corteza de caucho.



CONCLUSIONES

- La biomasa lignocelulósica (BE) de las hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*) presenta: 6,964% de cenizas, 14,16% de fibra, 0,338 g. ml⁻¹ de densidad aparente, 14,875% de lignina, 30,95% de celulosa. La (BE) se activó en medio ácido obteniéndose el biosorbente (BSE). Por análisis de IR se han identificado grupos funcionales en la (BE) y en él (BSE) con cambios de intensidad de transmitancia (%T) en espectros de vibración de átomos de hidrogeno, carbono y en enlaces de grupos **-OH**, **-CH₂**, **-CH** dentro de 3 700 a 2 700 cm⁻¹ de numero de onda y en la región de huella digital de 1 444,51 a 514,94 cm⁻¹ con vibración de enlaces **-C-O-R**, **-COO⁻**, **-C=O**, **-CH₃**, **-OH** y **C=C** que caracterizan la presencia de lignina, celulosa, cineol y hemicelulosa en el biosorbente (BSE).
- Para el proceso de adsorción discontinuo batch y de la capacidad óptima de bioadsorción %A de Cr (VI) de soluciones acuosas, utilizaron 3 g. L⁻¹ de biosorbente (BSE), a pH 3, con contacto por 30 minutos, a 25 °C y agitación a 200 rpm; obteniéndose en muestras de agua residual una adsorción de Cr (VI) del 90,88 %A.

- El proceso de biosorción discontinuo batch, es representado por el Modelo Cinético de Pseudo Segundo orden con una capacidad máxima de adsorción de $1,753 \text{ mg. g}^{-1}$; con energía de activación E_0 de $21,46 \text{ kJ. mol}^{-1}$ superior a interacciones físicos, con $R^2=0,9886$ para afinidad entre sorbente-sorbato de 1,1425 unidades, siendo la biosorción de Cr (VI) de forma directa y de interacción físico químico con reducción parcial de Cr (VI) a Cr (III).
- El Isoterma de mejor ajuste fue al Modelo de Freundlich, biosorción favorable, con equilibrio (R_L) menores a 1 que tiende a cero. La energía libre del proceso ΔG , de $-9,292 \text{ kJ. (mol)}^{-1}$ valor negativo e indica que la biosorción de Cr (VI) por el BSE es espontaneo de alta afinidad para el Cr (VI).
linvestigación satisfactoria en efluentes de aguas residuales de la industria de curtiembre con biosorción del 90,88 % Cr (VI), y a efluentes de la industria minero metalúrgico controlados por DS.021- 2009-Vivienda y (DS. 010-2010-MINAM).

RECOMENDACIONES

- Realizar evaluaciones de la remoción de Cr total, para determinar por biosorción la cantidad de Cr (III) reducido, a partir de la concentración inicial de Cr (VI) en soluciones acuosas de efluentes industriales de curtiembre y de industrias minero metalúrgico.
- Evaluar la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas, controlando los parámetros de pH, Cantidad de biosorbente (BSE), Tiempo y Temperatura del proceso de biosorción, en función a resultados obtenidos por análisis estadísticos calificados con valores significativos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Halim, S. H., Shehata, A. M. A., & El-Shahat, M. F. (2003). Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 37(7), 1678–1683. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402005547>
- Ajmal, M., Rao, R. A. K., & Siddiqui, B. A. (1996). Studies on removal and recovery of Cr (VI) from electroplating wastes. *Water Research*, 30(6), 1478–1482.
- Al-Asheh, S. (1997). *Sorption of heavy metals by biological materials*. University of Ottawa (Canada). Retrieved from <http://www.ruor.uottawa.ca/handle/10393/10265>
- Atkinson, B. W., Bux, F., & Kasan, H. C. (1998). Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water S. A.*, 24(2), 129–135.
- Avudainayagam, S., Megharaj, M., Owens, G., Kookana, R. S., Chittleborough, D., & Naidu, R. (2003). Chemistry of chromium in soils with emphasis on tannery waste sites. In *Reviews of {Environmental} {Contamination} and {Toxicology}* (pp. 53–91). Springer. Retrieved from

https://link.springer.com/chapter/10.1007/0-387-21728-2_3

- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1), 219–243.
- Banat, F. A. y Al-Asheh, S. (2000). Biosorption of fenol by chicken feathers. *Environmental Engineering and Policy*, 2(2), 85-90.
- Barros, M. A. S. D. de. (1996). Remocao de Cr+ 3 de efluentes industriais e sinteticos por acao de clinoptilolita de ocorrencia natural. Universidade Estadual de Maringa.
- Bellú, S., Sala, L., González, J., García, S., Frascaroli, M., Blanes, P., ... others. (2010). Thermodynamic and dynamic of chromium biosorption by pectic and lignocellulocic biowastes. *Journal of Water Resource and Protection*, 2(10), 888. Retrieved from http://file.scirp.org/pdf/JWARP_02_10_2010110305492225.pdf#page=44
- Bosinco, S., Roussy, J., Guibal, E., & Cloirec, P. L. (1996). Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob. *Environmental Technology*, 17(1), 55–62.
- Boddu, V. M. Abburi, K. Smith, E. (2003). Removal chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science & Technology*, 37(19), 4449-4456.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *REVISTA LATINOAMERICANA DE MICROBIOLOGIA-MEXICO-*, 42(3), 131–143.

- Cervantes, C., & Campos-García, J. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *Microbiology Reviews*. Retrieved from <https://academic.oup.com/femsre/article-abstract/25/3/335/624631>
- Chen, J., Lie, D., Wang, L., & Wu, S. (2002). Dried waste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching. *Journal of Chemical*. Retrieved from <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.627/full>
- Cimino, G., Passerini, A., & Toscano, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr (VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400000488>
- Connell, D., & Miller, G. (1984). Chemistry and ecotoxicology of pollution. Retrieved from [https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=JkxDTy9K8p4C&oi=fnd&pg=PA1&dq=%09Cooney,+D.W.+y+Miller,+G.J.+\(1984\).+Chemistry+and+ecotoxicology+of+pollution.+USA,+New+York.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=2t5H4INPT6&sig=S5OrcfT7omAN2JS_gq9xKLH6obl](https://books.google.com.pe/books?hl=es&lr=&id=JkxDTy9K8p4C&oi=fnd&pg=PA1&dq=%09Cooney,+D.W.+y+Miller,+G.J.+(1984).+Chemistry+and+ecotoxicology+of+pollution.+USA,+New+York.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=2t5H4INPT6&sig=S5OrcfT7omAN2JS_gq9xKLH6obl)
- Cuervo, L., Folch, J., & Quiroz, R. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *BioTecnología*. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Jorge_Folch_Mallol/publication/266610846_Lignocelulosa_Como_Fuente_de_Azucres_Para_la_Produccion_de_Etanol/links/54451eba0cf2f14fb80e9651/Lignocelulosa-Como-Fuente-de-Azucres-Para-la-Produccion-de-Etanol.pdf
- Demirbas, E., Kobyas, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics

- for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4), 533–539.
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311–4330. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00293-8)
- de Buitrago, J. M. G. (1990). *Tecnología y métodos del laboratorio clínico*. Salvat.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4), 533–539.
- Doran, P. M. (n.d.). *Principios de ingeniería de los bioprocesos*. 1998. Zaragoza, España: Acribia SA 468p.
- Gardea-Torresdey, J. L., De La Rosa, G., & Peralta-Videa, J. R. (2004). Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: a review. *Pure and Applied Chemistry*, 76(4), 801–813.
- Geankoplis, C. J. C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Compañía Editorial Continental,.
- Giles, C. H., & Hassan, A. S. A. (1958). Adsorption at organic surfaces V—a study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin. *Coloration Technology*, 74(12), 846–857.
- Guertin, J. (2004). Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). *Chromium (VI) Handbook*, 215–230.
- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., & Lu, M. G. Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by

- adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 95–105.
- Hidalgo, S. (2004). *Reutilización de residuos de rapa para la eliminación de metales tóxicos en efluentes líquidos*.
- Ho, W. S. W., & Sirkar, K. S. (1992). *Membrane technology*. New York: Chapman & Hall.
- Hodnett, M. G., Da Silva, L. P., Da Rocha, H. R., & Senna, R. C. (1995). Seasonal soil water storage changes beneath central Amazonian rainforest and pasture. *Journal of Hydrology*, 170(1–4), 233–254.
- Jacobs, J. A., & Testa, S. M. (2005). Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. *Chromium (VI) Handbook*, 1–21.
- Krishnan, K. A. & Anirudhan, T. S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA*, 29(2), 147-156.
- Kuyucak, N., & Volesky, B. (1989). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, 33(7), 809–814.
- Lankford, P. W., & Eckenfelder, W. W. (1990). Toxicity reduction in industrial effluents.
- Lee, M. Y. Hong, K. J. Kajiuchi, T. y Yang, J. W. (2004). Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79(12) 1388-1394.
- Machado, R. Carvalho, J. R. & Correia, M. J. (2002). Removal of trivalent

- chromium (III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(12) 1340-1348.
- Marzocca, A. (1985). *Nociones básicas de taxonomía vegetal* (Vol. 62). Ilica.
- Miretzky, P., & Cirelli, A. F. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 1–19.
- Muraleedharan, T. R., & Venkobachar, C. (1990). Mechanism of biosorption of Copper (II) by *Ganoderma lucidum*. *Biotechnology and Bioengineering*, 35(3), 320–325.
- Namasivayam, C. & Höll, W. H. (2004). Chromium (II) removal in tannery wastewaters using Chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 62(1) 74-80.
- Netzahuatl-Muñoz, A. R., Cristiani-Urbina, M. C., & Cristiani-Urbina, E. (2010). Estudio cinético de la remoción de cromo hexavalente y de cromo total por la corteza del árbol de pirul. *Revista Cubana de Química*, 22(3).
- Niu, H., & Volesky, B. (2003). Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. *Hydrometallurgy*, 71(1), 209–215.
- Park, D., Yun, Y.-S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2005). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39(4), 533–540.
- Petruzzelli, D., Passino, R., & Tiravanti, G. (1995). Ion-exchange process for chromium removal and recovery from tannery wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(8), 2612–2617.

- Pretsch, E. (1980). Tablas para elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopicos. España. Edit, Alambra.
- Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., ... Atria, A. M. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. In *Anales de Química* (Vol. 106).
- Sanchez G., D. (2009). Reproduccion de CR VI y biosorcion de cromo por materiales biologicos inactivos.
- Selomulya, C., Meeyoo, V., & Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(2), 111–122.
- Selvi, K., Pattabhi, S., & Kadirvelu, K. (2001). Removal of Cr (VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresource Technology*, 80(1), 87–89.
- Sengupta, M., & Paul, T. B. (1985). Multicomponent ion exchange equilibria. I. Zn²⁺–Cd²⁺–H⁺ and Cu²⁺–Ag⁺–H⁺ on amberlite IR 120. *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 3(3), 217–229.
- Sharma, D. C., & Forster, C. F. (1993). Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Research*, 27(7), 1201–1208.
- Shukla, S. R., & Sakhardande, V. D. (1991). Metal ion removal by dyed cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 42(3), 829–835.
- Singanán, M., Abebaw, A., & Singanan, V. (2007). Studies on the removal of hexavalent chromium from industrial wastewater by using biomaterials. *EJEAFChe*, 6(11), 2557–2564.

- Singh, V. K., & Tiwari, P. N. (1997). Removal and recovery of chromium (VI) from industrial waste water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69(3), 376–382.
- Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1995). *Chimica analitica strumentale*. SES.
- Tarley, C. R. T., & Arruda, M. A. Z. (2004). Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. *Chemosphere*, 54(7), 987–995.
- Tewari, N. Vasuevan, P. y Guha, B. K. (2005). Study on biosorption of Cr (VI). *Biochemical Engineering Journal*, 23(2), 185-192.
- Treybal, R. E. (1980). Mass transfer operations. *New York*.
- Tsezos, M. (2001). Biosorption of metals. The experience accumulated and the outlook for technology development. *Hydrometallurgy*, 59(2), 241–243.
- Vieira, R. H., & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution? *International Microbiology*, 3(1), 17–24.
- Vílchez Vargas, R. (2005). Eliminación de metales pesados de aguas subterráneas mediante sistemas de lechos sumergidos: estudio microbiológico de las biopelículas.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38(4), 992–1002.
- Viti, C., Pace, A., & Giovannetti, L. (2003). Characterization of Cr (VI)-resistant bacteria isolated from chromium-contaminated soil by tannery activity. *Current Microbiology*, 46(1), 1–5.

Volesky, B. (1990). *Biosorption of heavy metals*. CRC press.

Volesky, B., & Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals. *Biotechnology Progress*, 11(3), 235–250.

Wagner, N. J., & Jula, R. J. (1981). Activated carbon adsorption. *Activated Carbon Adsorption for Wastewater Treatment*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 41–60.





Anexo 1. Certificados de determinación espectral de ir de la biomasa lignocelulosa (BL) de hojas residuales de eucalipto (*globulus Labill*)



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
 FACULTAD DE CIENCIAS
LABICER (Laboratorio N° 12)
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



INFORME TÉCNICO N° 0285 - 17 - LAB. 12

1. **DATOS DEL SOLICITANTE**
 - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA
 - 1.2 DNI : 01288560
2. **CRONOGRAMAS DE FECHAS**
 - 2.1 FECHA RECEPCIÓN : 30 / 01 / 2017
 - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 21 / 01 / 2017
 - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 22 / 01 / 2017
3. **ANÁLISIS SOLICITADO** : ANALISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
4. **DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN EL CLIENTE**
 - 4.1 DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE HOJA DE EUCALIPTO "GLOBULUS LABILL"
5. **LUGAR DE RECEPCIÓN** : LABORATORIO N°12 - FACULTAD DE CIENCIAS
6. **CONDICIONES AMBIENTALES** : Temperatura: 25.0 °C; Humedad relativa: 60%
7. **EQUIPO UTILIZADO** : Espectrofotómetro Infrarrojo PERKIN ELMER, FRONTIER
8. **RESULTADOS**

MUESTRA	ANÁLISIS	RESULTADO	MÉTODO
Hojas de Eucalipto "GLOBULUS LABILL"	Perfil de espectro infrarrojo	Según el perfil del espectro infrarrojo obtenido para la muestra, este corresponde a una mezcla de compuestos orgánicos, entre ellos se presentan frecuencias de vibración de la celulosa y del cineol.*	Espectroscopia Infrarroja

**Ver espectros de la muestra en anexo.*

9. **VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO**
 Los resultados de este Informe técnico son válido solo para la muestra proporcionada por el solicitante del servicio en las condiciones indicadas del presente informe técnico.

Quím. Julio R. Barrios
 Analista Químico
 LABICER - UNI

M.Sc. Otilia Acha de la Cruz
 Responsable del análisis
 Jefe de Laboratorio
 CQP 202

(*) El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO

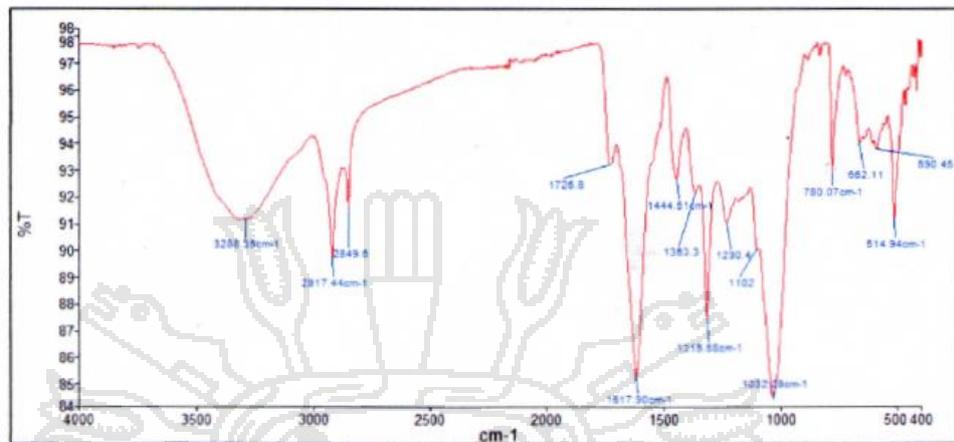


Figura N° 1. Espectro Infrarrojo de la muestra de hojas de eucalypto.

Tabla N°1. Asignación de los picos en el espectro de la muestra de hojas de eucalypto

PICOS (cm ⁻¹)	VIBRACIÓN	ESTRUCTURA
3288.35	O-H	<p>Celulosa</p> <p>Cineol</p>
2917.44	C-H	
2849.6	C-H ₂	
1363.3	C-H	
1102	C-O-C	
1032.09	C-O	



Anexo 2. Certificados de determinación espectral de ir del biosorbente activado (BSE) de hojas residuales de eucalipto (globulus Labill)



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
 FACULTAD DE CIENCIAS
LABICER (Laboratorio N° 12)
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



INFORME TÉCNICO N° 0555 – 17 – LAB. 12

1. **DATOS DEL SOLICITANTE**
 - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA
 - 1.2 DNI : 01288560
2. **CRONOGRAMAS DE FECHAS**
 - 2.1 FECHA RECEPCIÓN : 19 / 04 / 2017
 - 2.2 FECHA DE ENSAYO : 26 / 04 / 2017
 - 2.3 FECHA DE EMISIÓN : 27 / 01 / 2017
3. **ANÁLISIS SOLICITADO** : ANALISIS DE HOJA DE EUCLAIPTO ACTIVADA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
4. **DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA SEGÚN EL CLIENTE**
 - 4.1 DESCRIPCIÓN DE LA MUESTRA : 01 MUESTRA DE HOJA DE EUCALIPTO ACTIVADA "GLOBULUS LABILL"
5. **LUGAR DE RECEPCIÓN** : LABORATORIO N°12 - FACULTAD DE CIENCIAS
6. **CONDICIONES AMBIENTALES** : Temperatura: 24.8.0 °C; Humedad relativa: 61%
7. **EQUIPO UTILIZADO** : Espectrofotómetro Infrarrojo PERKIN ELMER, FRONTIER
8. **RESULTADOS**

MUESTRA	ANÁLISIS	RESULTADO	MÉTODO
Hojas de Eucalipto activada "GLOBULUS LABILL"	Perfil de espectro infrarrojo	Según el perfil del espectro infrarrojo obtenido para la muestra, este corresponde a una mezcla de compuestos orgánicos, entre ellos se presentan frecuencias de vibración de la celulosa y del cineol.*	Espectroscopia Infrarroja

*Ver espectros de la muestra en anexo.

9. **VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO**
 Los resultados de este Informe técnico son válido solo para la muestra proporcionada por el solicitante del servicio en las condiciones indicadas del presente informe técnico.

Quim. Julio R. Barrios
 Analista Químico
 LABICER - UNI



M.Sc. Otilia Ache de la Cruz
 Responsable del análisis
 Jefe de Laboratorio
 CQP 202

(* El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.

ANEXO

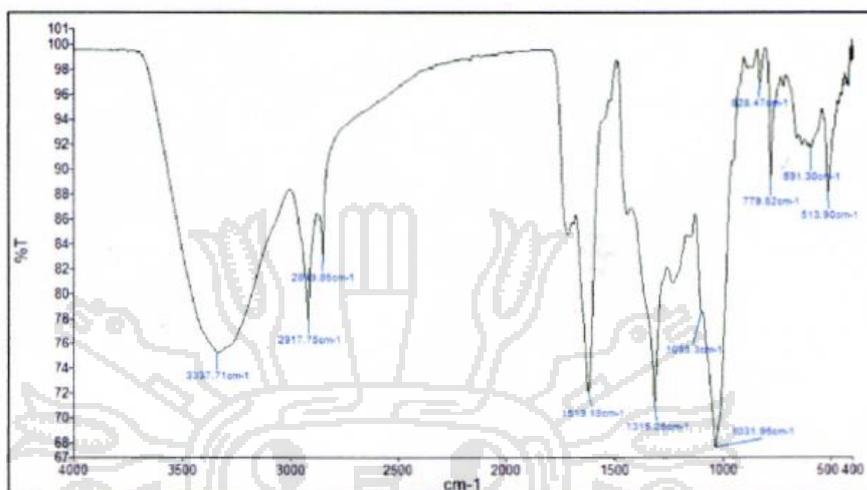


Figura N° 1. Espectro infrarrojo de la muestra de hojas de eucalipto cargada.

Tabla N°1. Asignación de los picos en el espectro de la muestra de hojas de eucalipto

PICOS (cm ⁻¹)	VIBRACIÓN	ESTRUCTURA
3337.71	O-H	<p>Celulosa</p> <p>Cineol</p>
2917.75	C-H	
2849.86	C-H ₂	
1315.25	C-H	
1098.30	C-O-C	
1031.96	C-O	

Otilia Pacheco

Anexo 3. Certificados de control de calidad de la adsorción de Cr (VI) por el biosorbente BSE



Laboratorios Analíticos del Sur

Parque Industrial Río Seco C-1 Cerro Colorado
Arequipa Perú

Telf: (054) 443294 Fax: (054) 444582

www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

INFORME DE ENSAYO LAS-17-01438

Pág: 1/1

Señores: NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA
 Dirección: CIUDAD UNIVERSITARIA UNA - PUNO
 Atención: NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA
 Proyecto: BIOSORCIÓN.
 Nro de muestras: 10
 Muestreo realizado por: Cliente: NORBERTO SIXTO MIRANDA ZEA
 Registro de muestreo: 108-17
 Procedimiento Aplicado: *Muestreado por cliente.*
 Fecha de recepción: 23/03/2017
 Fecha de ensayo: 23/03/2017
 Fecha de emisión: 30/03/2017
 Condiciones de recepción de la muestra: Muestras debidamente conservadas
 Observaciones: Datos proporcionados por el cliente.

Metodo de ensayo aplicado

*3054 Cromo VI en agua: S/MEWW - APHA - AWWA - WEF 3500-Cr-6 Part B, 22nd Ed. Colorimetric Method.

Cod Int. #	Nombre de muestra	Matriz de la muestra	Lugar de muestreo	Punto de muestreo y/o coordenadas UTM Este / Norte	Fecha de inicio de muestreo	Hora de inicio de muestreo	*3054 Cr IV mg/L
AG 17000323	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 1	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	<0.005
AG 17000324	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 2	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	0.090
AG 17000325	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 3	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	0.130
AG 17000326	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 4	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	0.370
AG 17000327	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 5	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	0.499
AG 17000328	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 6	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	0.760
AG 17000329	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 7	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	1.52
AG 17000330	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 8	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	1.80
AG 17000331	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 9	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	1.83
AG 17000332	SOLUCIONES ACUOSAS DE Cr (VI) M. 10	Agua de Proceso - Agua Purificada	CIUDAD UNIVERSITARIA FIO / UNA / PUNO	FACULTAD DE ING QUIMICA TECNOLOGIA DE AGUAS - UNA PUNO	22/03/17	04:00 p.m.	2.71

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
 Omar A. Juárez Soto
 Gerente de Operaciones
 M. Sc. Ingeniero Químico CIP 114428

*<Valor numérico = Límite de detección del método, " <Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.
 Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
 Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Anexo 4. pH, tamaño de partícula, cantidad del Biosorbente (BS) y tiempo de Contacto Para Adsorción de Cromo Cr (VI)



Universidad Nacional del Altiplano - Puno

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



Certificado de Análisis

LQ-2017 N° 0257

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: **CROMO (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS**
PROCEDENCIA : Laboratorio de Tecnología de aguas - Facultad de Ingeniería Química- Universidad Nacional del Altiplano - Puno.
TESIS : BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA MATERIA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTUS "Globulus Labill".
INTERESADO : Norberto Sixto Miranda Zea
MOTIVO : Biosorción de cromo (VI)
MUESTREO : 09/01/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 09/01/2017
COD. MUESTRA: B - 2154/01

I. pH DE LA SOLUCIÓN CON BIOSORBENTE (BSE) Y ADSORCIÓN DE CROMO Cr (VI)

Muestra	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
pH	---	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0
[Cr] Cr(VI) mg/L	5,000	0,967	1,000	0,800	0,560	0,715	1,700	1,320	1,880	1,890	1,960
% A (Adsorción)	---	80,660	80,000	84,000	88,800	85,700	66,000	65,600	62,400	62,200	60,700

II. TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL BIOSORBENTE (BSE) EN SOLUCIÓN Y ADSORCIÓN DE CROMO Cr (VI)

Muestra	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Tamaño (mm)	---	0,246	0,295	0,351	0,495	0,589	0,707	0,833	1,168	1,651	2,362
[Cr] Cr(VI) mg/L	5,000	0,600	0,590	0,570	0,550	0,570	0,600	0,650	0,660	0,740	0,880
% A (Adsorción)	---	88,00	88,20	88,60	89,00	88,60	88,00	87,00	86,80	85,20	82,40

Puno, C.U. 30 de marzo del 2017.

V°B°



Ing. M. Sc. Edith Tello Palma
 DECAIA F.I.Q.



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



Certificado de Análisis

L.O.-2017 N° 0250

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: **CROMO (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS**
PROCEDENCIA : Laboratorio de Tecnología de aguas - Facultad de Ingeniería Química- Universidad Nacional del Altiplano - Puno.
TESIS : BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA MATERIA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTUS "Globulus Labill".
INTERESADO : Norberto Sixto Miranda Zea
MOTIVO : Biosorción de cromo (VI)
MUESTREO : 15/03/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 15/03/2017
COD. MUESTRA: B - 2154/02

III. CANTIDAD DE BIOSORBENTE (BSE) EN SOLUCIÓN Y ADSORCIÓN DE CROMO Cr (VI).

Muestra	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Biosorbente W (g/L)		0,10	0,40	0,60	1,00	2,00	3,00	8,00	10,00	12,00	15,00
[Cr] Cr(VI) mg/L	5,000	2,334	1,700	1,349	1,220	1,200	0,600	0,580	0,550	0,290	0,280
%A (Adsorción)		53,32	66,00	73,02	75,60	76,00	88,00	88,39	88,99	94,20	94,39

IV. TIEMPO DE CONTACTO DEL BIOSORBENTE (BSE) EN SOLUCIÓN Y ADSORCIÓN DE CROMO Cr (VI)

Muestra	M0	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
[Cr] Cr(VI) mg/L	5,000	2,76	2,62	2,75	2,10	0,51	0,50	0,50	0,45	0,45	0,43
%A (Adsorción)		44,8	47,6	45,0	58,0	89,8	90,0	90,0	91,0	91,0	91,5

Puno, C.U. 23 de marzo del 2017.

V°B*



Ing. M. Sc. Edith Tello Palma
 DECANIA.F.I.Q.

Anexo 5. Cinética de Biosorción de Cr (VI): Influencia del pH, temperatura y cantidad del biosorbente



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



Certificado de Análisis

LQ-2017 N°0255

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: **CROMO (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS**
PROCEDENCIA : Laboratorio de Tecnología de aguas - Facultad de Ingeniería Química- Universidad Nacional del Altiplano - Puno.
TESIS : **BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA MATERIA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTUS "Globulus Labill".**
INTERESADO : Norberto Sixto Miranda Zea
MOTIVO : Biosorción de cromo (VI)
MUESTREO : 12/04/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 12/04/2017
COD. MUESTRA: B - 2154/03

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE Cr (VI): INFLUENCIA DEL pH

Muestra	Tiempo (min)	pH: 2	pH: 3	pH: 4
		Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L
1	2	2,48	3,61	3,8
	5	2,2	2,4	3,76
3	10	2,0	2,15	3
	15	2,06	1,76	2,7
5	20	1,3	1,35	2,1
	30	1	0,71	1,7
7	40	0,64	0,72	1,07
	50	0,86	0,88	1,22
9	60	0,99	1,08	1,5
	70	1,2	1,09	1,69

Puno, C.U. 20 de abril del 2017.

V*B*



Ing. M. Sc. Edith Tello Franco
 DECANIA.F.Q.



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



Certificado de Análisis

LQ-2017 N° 0254

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: CROMO (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS
PROCEDENCIA : Laboratorio de Tecnología de aguas - Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Altiplano - Puno.
TESIS : BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA MATERIA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTUS "Globulus Labill".
INTERESADO : Norberto Sixto Miranda Zea
MOTIVO : Biosorción de cromo (VI)
MUESTREO : 17/04/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 17/04/2017
COD. MUESTRA : B - 2154/04

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE Cr(VI) INFLUENCIA DE TEMPERATURA

Muestra	Tiempo (min)	T: 20 °C	T: 25 °C	T: 30 °C
		Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L
1	2	2,48	2,61	3,0
2	5	2,2	2,4	3,76
3	10	2,1	2,15	3
4	15	2,06	1,76	2,7
5	20	1,3	1,5	2,5
6	30	1	0,71	1,7
7	40	0,64	0,72	1,07
8	50	0,86	0,88	1,22
9	60	0,99	1,08	1,5
10	70	1,2	1,09	1,69

Puno, C.U. 20 de abril del 2017.

V°B°



Ing. M. Sc. Edith Tello Pulca
 DECANO F.I.Q.



Universidad Nacional del Altiplano - Puno
 FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
 LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD



Certificado de Análisis

LQ-2017

N°0253

ASUNTO : Análisis Físico Químico de: CROMO (VI) EN SOLUCIONES ACUOSAS
PROCEDENCIA : Laboratorio de Tecnología de aguas - Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Altiplano - Puno.
TESIS : BIOSORCIÓN DE CROMO Cr (VI) DE SOLUCIONES ACUOSAS POR LA MATERIA RESIDUAL DE HOJAS DE EUCALIPTUS "Globulus Labill".
INTERESADO : Norberto Sixto Miranda Zea
MOTIVO : Biosorción de cromo (VI)
MUESTREO : 21/04/2017, por el interesado
ANÁLISIS : 21/04/2017
COD. MUESTRA: B - 2154/05

CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE Cr (VI): INFLUENCIA DE CANTIDAD DEL BIOSORBENTE (W)

n	Tiempo (min)	W:2(g/L)	W:3(g/L)	W:4(g/L)
		Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L	Cf: Cr(VI) mg/L
1	2	3,500	3,200	2,900
2	5	3,440	2,650	2,660
3	10	3,440	2,030	2,240
4	15	3,080	1,790	2,120
5	20	2,840	0,980	2,060
6	30	2,630	0,500	0,950
7	40	2,600	0,500	0,950
8	50	2,600	0,440	0,920
9	60	2,300	0,440	0,920
10	70	2,300	0,410	0,900

Puno, C.U. 28 de abril del 2017.

V°B°



Edith Yallo Palma

Ing. M. Sc. Edith Yallo Palma
 DECAVA F.I.Q.

Ciudad Universitaria Av: Floral s/n Facultad de Ing. Química - Pabellón 94 - Telefax (051)366142 -352992 .

Anexo 6. Valores maximos admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domesticas, a los sistemas de alcantarillado sanitario



Decreto Supremo Nº 021-2009-VIVIENDA

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA

CONSIDERANDO:

Que, el Artículo 2° de la Ley N° 27792, Ley de Organización y Funciones del Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, establece que es competencia del Ministerio, formular, aprobar, ejecutar y supervisar las políticas de alcance nacional aplicables en materia de vivienda, urbanismo, construcción y saneamiento, correspondiéndole por tanto dictar normas de alcance nacional y supervisar su cumplimiento;

Que, asimismo el literal a) del Artículo 8° del Reglamento de Organización y Funciones del Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, aprobado por Decreto Supremo N° 002-2002-VIVIENDA, establece que el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento diseña, norma y ejecuta la política nacional y acciones del sector en materia de vivienda, urbanismo, construcción y saneamiento;

Que, la Ley N° 26338, Ley General de Servicios de Saneamientos, en adelante la Ley General, ha declarado que dichos servicios son de necesidad y utilidad pública y de preferente interés nacional, cuya finalidad es proteger la salud de la población y el ambiente;

Que, el Artículo 15° de la Ley General, establece que los usuarios de los servicios de saneamiento tienen la obligación de hacer uso adecuado de dichos servicios, no dañar la infraestructura correspondiente y cumplir con las normas que los Reglamentos de las entidades prestadoras establezcan; asimismo dispone que el daño o la depredación de los equipos e instalaciones de los servicios de saneamiento; así como el uso indebido de los mismos serán sancionados en la forma que establezca el Reglamento de la Ley General y las disposiciones que para el efecto dicte la Superintendencia, sin perjuicio de la responsabilidad penal que tuviese el infractor.

Que, mediante Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA se aprobó el Texto Único Ordenado del Reglamento de la Ley General de Servicios de Saneamiento, en adelante el TUO del Reglamento;

Que, el literal g) del Artículo 56° del TUO del Reglamento establece como derecho de las EPS suspender el servicio de alcantarillado sanitario cuando las características de los efluentes industriales que se vierten en él, no cumplan con los límites máximos permisibles establecidos en la normatividad vigente, quedando la EPS facultada para cobrar por los gastos incurridos en la suspensión y reposición de dicho servicio; por otro lado el literal h) del mismo artículo dispone que en casos especiales las EPS pueden cobrar el costo adicional por las cargas en el sistema de alcantarillado que superen los límites establecidos por cada EPS en su Reglamento de Prestación



de Servicios, indicando que dicho costo adicional será considerado como un servicio colateral;

Que, el tercer párrafo del Artículo 79° de la Ley N° 29338, Ley de Recursos Hídricos, establece que corresponde a la autoridad sectorial competente la autorización y el control de las descargas de agua residual a los sistemas de drenaje urbano o alcantarillado;

Que, las descargas de aguas residuales no domésticas en la red de alcantarillado sanitario contienen concentraciones elevadas de sustancias contaminantes o tóxicas que deben ser reguladas, controladas y fiscalizadas, a fin de evitar el deterioro de las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias y equipos, disminuyendo los costos de su operación y mantenimiento, y evitando el deterioro de los procesos de tratamiento de las aguas residuales;

Que, por otro lado la presencia de sustancias nocivas en concentraciones elevadas en las aguas residuales que descargan a las redes de alcantarillado pone en peligro la salud de los seres humanos;

Que, es necesario regular las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, a fin de evitar el deterioro y asegurar el adecuado funcionamiento de los sistemas de alcantarillado sanitario y tratamiento de aguas residuales, garantizando la sostenibilidad del tratamiento de las aguas residuales, estableciendo y aprobando para este caso Valores Máximos Admisibles (VMA) en lugar de Límites Máximos Permisibles, pues estos últimos son parámetros de orden ambiental que se aplican a las descargas de efluentes en cuerpos receptores y tiene influencia en el ecosistema y el ambiente;

Que, en ese sentido resulta necesario modificar e incorporar las disposiciones pertinentes establecidas en el TUO del Reglamento de la Ley General a fin de concordar la nomenclatura y definición de los VMA;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8) del Artículo 118° de la Constitución Política del Perú, Leyes N° 26338, N° 27792, N° 29338, Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA y sus modificatorias, y demás normas pertinentes.

DECRETA:

Artículo 1°.- Finalidad, Ámbito de aplicación y obligatoriedad de la norma

La presente norma regula mediante Valores Máximos Admisibles (VMA) las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario a fin de evitar el deterioro de las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias, equipos y asegurar su adecuado funcionamiento, garantizando la sostenibilidad de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de las aguas residuales.





Decreto Supremo

Los Valores Máximos Admisibles (VMA) son aplicables en el ámbito nacional y son de obligatorio cumplimiento para todos los usuarios que efectúen descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario; su cumplimiento es exigible por las entidades prestadoras de servicios de saneamiento - EPS, o las entidades que hagan sus veces.

Artículo 2°.- Aprobación de Valores Máximos Admisibles (VMA) para el sector saneamiento

Apruébese los Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, establecidos en los Anexos N° 1 y N° 2 que forman parte integrante de la presente norma.

Los usuarios cuyas descargas sobrepasen los valores contenidos en el Anexo N° 1, deberán pagar la tarifa establecida por el ente competente, la cual es complementaria al reglamento de la presente norma, pudiéndose llegar en los casos que se establezca en el reglamento, incluso a la suspensión del servicio de alcantarillado sanitario.

Los parámetros contenidos en el Anexo N° 2 no pueden ser sobrepasados. En caso se sobrepase dichos parámetros, el usuario será sujeto de suspensión del servicio.

Artículo 3°.- Definición de Valores Máximos Admisibles (VMA)

Entiéndase por Valores Máximos Admisibles (VMA) como aquel valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, que caracterizan a un efluente no doméstico que va a ser descargado a la red de alcantarillado sanitario, que al ser excedido causa daño inmediato o progresivo a las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias y equipos de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales, y tiene influencias negativas en los procesos de tratamiento de las aguas residuales.

Artículo 4°.- Pago por exceso de concentración en la descarga de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario

Las EPS o las que hagan sus veces, podrán cobrar a los usuarios no domésticos el pago adicional, de acuerdo a la normatividad vigente, correspondiente al exceso de concentración de los parámetros: Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Suspendidos Totales (SST), Aceites y Grasas (AyG), medidos en la caja de registro de la red de alcantarillado o un dispositivo adecuado para este proceso, conforme al procedimiento que se establecerá en el Reglamento de la presente norma.

La metodología para la determinación de los pagos adicionales por exceso de concentración respecto de los valores máximos admisibles, será elaborada y aprobada por la Superintendencia Nacional de Servicios de Saneamiento - SUNASS, en un



plazo no mayor de la fecha de entrada en vigencia del Reglamento de la presente norma. Dicha metodología deberá ser incorporada en el Reglamento de Prestación de Servicios correspondiente a cada EPS o las entidades que hagan sus veces.

Artículo 5°.- Suspensión del Servicio de Alcantarillado

Las EPS o las entidades que hagan sus veces se encuentran facultadas en virtud de la presente norma a imponer el cobro de tarifas aprobadas por la SUNASS e incluso disponer la suspensión del servicio de descargas al sistema de alcantarillado en los casos que se regulen en el reglamento y que deriven de la vulneración de los anexos N°1 y N°2.

Artículo 6°.- Caso fortuito o fuerza mayor

Cuando por caso fortuito o fuerza mayor el usuario no doméstico efectúe descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario superando los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecido en el Anexo N° 2 de la presente norma, las EPS o las entidades que hagan sus veces, evaluarán si procede exonerar temporalmente al usuario no doméstico de los alcances del artículo 5°, de acuerdo a lo establecido en el reglamento de la presente norma.

Artículo 7°.- Control de las aguas residuales no domésticas

El monitoreo de la concentración de parámetros de descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, estará a cargo de las EPS o las entidades que hagan sus veces, contando para ello con la participación de laboratorios debidamente acreditados ante INDECOPI. Los pagos deberán ser asumidos por el usuario no doméstico de acuerdo al procedimiento que el ente competente establecerá concordante con la presente norma. La recolección de las muestras será realizada de manera inopinada, conforme al procedimiento establecido en el reglamento de la presente norma.

Artículo 8°.- Actualización de los VMA

El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento se encuentra autorizado a modificar los Valores Máximos Admisibles a través de una Resolución Ministerial. Para tal efecto, la Dirección Nacional de Saneamiento, evaluará y, de ser el caso, sustentará la modificación y actualización de los parámetros de los Valores Máximos Admisibles, señalados en los Anexos N° 1 y N° 2, previo análisis y estudio efectuado por las EPS o las entidades que hagan sus veces, de acuerdo a la caracterización del tipo de descarga no doméstica vertida a los sistemas de alcantarillado.

Artículo 9°.- Prohibiciones

Queda totalmente prohibido descargar directa o indirectamente a los sistemas de alcantarillado aguas residuales o cualquier otro tipo de residuos sólidos, líquidos o gaseosos que en razón de su naturaleza, propiedades y cantidad causen por sí solos o por interacción con otras descargas algún tipo de daño, peligro e inconveniente en las instalaciones de los sistemas de alcantarillado y plantas de tratamiento de aguas residuales según lo indicado en el Reglamento de la presente norma.





Decreto Supremo

DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS FINALES

PRIMERA.- La presente norma entrará en vigencia conjuntamente con la aprobación de su Reglamento, el cual será elaborado por el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento en un plazo máximo de trescientos sesenta y cinco (365) días calendario, contados a partir de la publicación de la presente en el Diario Oficial El Peruano.

SEGUNDA.- Los usuarios que a la fecha de entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, se encuentren efectuando descargas de aguas residuales no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario, deberán adecuar sus descargas a las disposiciones establecidas en la presente norma, en un plazo no mayor de cinco (05) años.

En el caso de nuevos usuarios del sistema de alcantarillado sanitario las disposiciones de la presente norma serán de aplicación inmediata.

TERCERA.- El Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, mediante Resolución Ministerial, aprobará las normas complementarias que sean necesarias, para la aplicación e implementación del presente Decreto Supremo.

CUARTA.- El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento.

DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS MODIFICATORIAS

ÚNICA.- Modifíquense los literales g) y h) del Artículo 56° del Texto Único Ordenado del Reglamento de la Ley General de Servicios de Saneamiento, aprobado por Decreto Supremo N° 023-2005-VIVIENDA y sus modificatorias, con el texto siguiente:

Artículo 56°.- Son derechos de la EPS:
(...)

g) Suspender el servicio de alcantarillado sanitario cuando las características de los efluentes no domésticos que se vierten en él, no cumplan con los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos en la normatividad vigente. Las EPS o las entidades que hagan sus veces, quedan facultadas para cobrar por los gastos incurridos en la suspensión y reposición de dicho servicio.

h) Cobrar el costo adicional por las cargas contaminantes descargados en el sistema de alcantarillado que superen los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos por





la normatividad vigente. Dicho pago adicional será incorporado en el Reglamento de Prestación de Servicios de cada EPS o las entidades que hagan sus veces.

DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS DEROGATORIAS



ÚNICA.- Deróguense todas las normas que se opongan al presente Decreto Supremo.

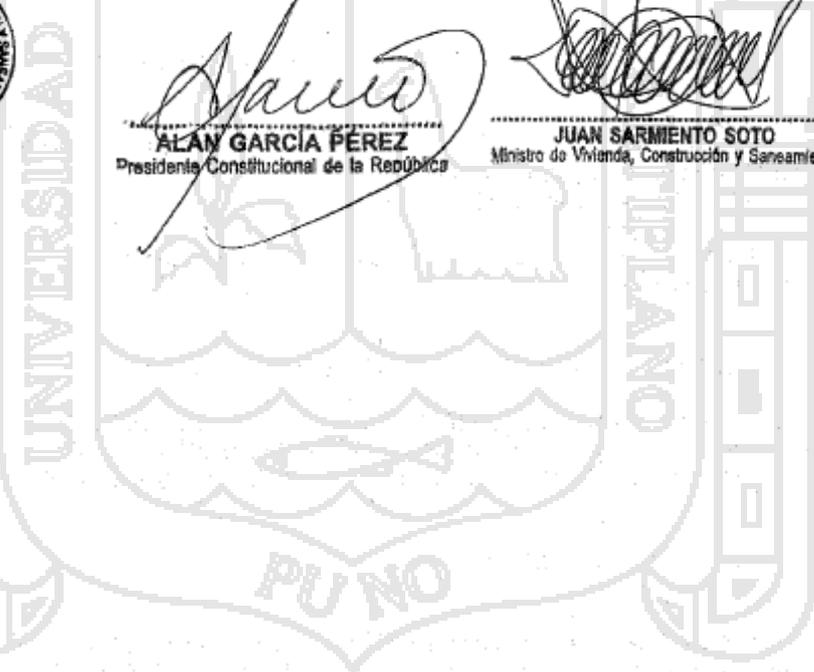
Dado en la Casa de Gobierno, en Lima a los diecinueve días del mes de noviembre del año dos mil nueve.

Regístrese, comuníquese y publíquese.



[Signature]
ALAN GARCÍA PÉREZ
 Presidente Constitucional de la República

[Signature]
JUAN SARMIENTO SOTO
 Ministro de Vivienda, Construcción y Saneamiento



ANEXO N° 01

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de Oxígeno(DQO)	mg/L	DQO	1000
Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100

ANEXO N° 02
Valores Máximos Admisibles (1)

PARAMETRO	UNIDAD	EXPRESIÓN	VMA PARA DESCARGAS
			AL SISTEMA DE ALCANTARILLADO
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN ⁻	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno Amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
pH ⁽²⁾	unidad	pH	6-9
Sólidos Sedimentables ⁽²⁾	Ml/L/h	S.S.	8.5
Temperatura ⁽²⁾	°C	T	<35

⁽¹⁾ La aplicación de estos parámetros a cada actividad económica por procesos productivos, será precisada en el reglamento de la presente norma tomando como referencia el código CIU. Aquellas actividades que no estén incluidas en este código, deberán cumplir con los parámetros indicados en el presente Anexo.

⁽²⁾ Estos parámetros, serán tomadas de muestras puntuales. El valor de los demás parámetros, serán determinados a partir del análisis de una muestra compuesta.

Anexo 7. Decreto supremo 010-2010 MINAM limites maximo permisibles para descarga de efluentes liquidos de actividad minero-metalúrgicas

424114

NORMAS LEGALES

El Peruano
Lima, sábado 21 de agosto de 2010

la Ministra de Economía y Finanzas y por el Ministro de Transportes y Comunicaciones.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

JAVIER VELASQUEZ QUESQUÉN
Presidente del Consejo de Ministros

MERCEDES ARÁOZ FERNÁNDEZ
Ministra de Economía y Finanzas

ENRIQUE CORNEJO RAMÍREZ
Ministro de Transportes y Comunicaciones

533964-6

Autorizan viaje de funcionario de OSIPTEL a Colombia para participar en eventos organizados por el Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones

**RESOLUCIÓN SUPREMA
N° 194-2010-PCM**

Lima, 20 de agosto de 2010

Vista, la Carta N° 816-GG.RI/2010 del Gerente General del Centro Directivo del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL; y,

CONSIDERANDO:

Que, por comunicación de fecha 27 de julio de 2010 la Asesora en Gestión y Desarrollo de Recursos Humanos del Centro de Excelencia para la Región Américas de la Oficina Regional de la Unión Internacional de Telecomunicaciones - UIT para las Américas ha invitado al Gerente General del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL a participar en la "I Reunión del Comité Estratégico y de Calidad del Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones - UIT", así como en el "IV Foro Internacional Futuro de las Tecnologías de la Información y Comunicación - TIC en la Región Américas", a llevarse a cabo en la ciudad de Bogotá, República de Colombia, del 30 de agosto al 3 de septiembre de 2010;

Que, los mencionados eventos son organizados por el Centro de Excelencia de las Américas de la Unión Internacional de Telecomunicaciones y cuentan con la colaboración de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas de Colombia;

Que, las citadas reuniones congregarán a los expertos de la región de los organismos reguladores de telecomunicaciones y de las instituciones que forman parte de la Red de Nodos del Centro de Excelencia de las Américas de la UIT;

Que, en atención al prestigio internacional del OSIPTEL, este organismo ha sido reconocido e incorporado a la Red de Nodos del Centro de Excelencia de las Américas habiéndose firmado para ello, el 3 de octubre de 2008, el Acuerdo de Participación de dicha Red de Nodos entre el OSIPTEL y la UIT;

Que, en el marco de este Acuerdo, el OSIPTEL y la UIT realizan actividades conjuntas con la finalidad de fortalecer las capacidades de los funcionarios del OSIPTEL, siendo la línea de contar con un mecanismo regional que fortalezca la capacidad de generar conocimiento y experiencia para el talento humano de más alto nivel de la Región Américas y contribuir a su capacitación y desarrollo;

Que, en el IV Foro Internacional Futuro de las Tecnologías de la Información y Comunicación (TIC) en la Región Américas se tratarán importantes temas del sector, tales como la participación empresarial necesaria para el aporte de las TIC al desarrollo social, las redes de bajo costo en la inclusión digital, las aplicaciones TIC en las Américas, la regulación de aplicaciones, contenidos y televisión digital;

Que, en este sentido, la participación en estos eventos permitirá obtener recursos y generar la posibilidad de capacitación a los funcionarios del OSIPTEL en políticas de telecomunicaciones, gestión o gerencia de telecomunicaciones, nuevas tecnologías, servicios de telecomunicaciones y regulación de las telecomunicaciones;

Que, el señor Alejandro Gustavo Jiménez Morales además de ser el Gerente General del OSIPTEL es responsable de las coordinaciones con el Centro de Excelencia de las Américas de la UIT, por lo cual su participación permitirá un adecuado intercambio de experiencias e información sobre temas muy importantes para la regulación de los servicios públicos de telecomunicaciones y las políticas de capacitación y fortalecimiento de las capacidades de los recursos humanos del sector;

Que, la UIT asumirá los costos del pasaje aéreo del citado funcionario, correspondiendo asumir al OSIPTEL, con cargo a su presupuesto, los gastos por concepto de viáticos y tarifa única por uso de aeropuerto;

De conformidad con lo establecido por la Ley N° 27619, Ley que regula la autorización de viajes al exterior de funcionarios y servidores públicos del Poder Ejecutivo; su Reglamento, aprobado mediante Decreto Supremo N° 047-2002-PCM; la Ley N° 28289, la Ley N° 29465, Ley de Presupuesto del Sector Público para el Año Fiscal 2010; y el Reglamento de Organización y Funciones de la Presidencia del Consejo de Ministros, aprobado por el Decreto Supremo N° 063-2007-PCM; y,

Estando a lo acordado,

SE RESUELVE:

Artículo 1°.- Autorizar el viaje del señor Alejandro Gustavo Jiménez Morales, Gerente General del Organismo Supervisor de la Inversión Privada en Telecomunicaciones - OSIPTEL, a la ciudad de Bogotá, República de Colombia, del 29 de agosto al 4 de septiembre de 2010, para los fines expuestos en la parte considerativa de la presente resolución.

Artículo 2°.- Los gastos que irrogue el cumplimiento de la presente resolución se efectuarán con cargo al presupuesto del OSIPTEL, de acuerdo al siguiente detalle:

Tarifa Única por Uso de Aeropuerto	US\$	31,00
Viáticos	US\$	1 200,00

Artículo 3°.- Dentro de los quince (15) días calendario siguientes de efectuado el viaje, el referido funcionario deberá presentar a su institución un informe detallado describiendo las acciones realizadas, los resultados obtenidos y la rendición de cuentas por los viáticos entregados.

Artículo 4°.- La presente Resolución no otorga derecho a exoneración o liberación de impuestos aduaneros de ninguna clase o denominación.

Artículo 5°.- La presente Resolución Suprema será referendada por el Presidente del Consejo de Ministros.

Regístrese, comuníquese y publíquese.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

JAVIER VELASQUEZ QUESQUÉN
Presidente del Consejo de Ministros

533964-7

AMBIENTE

Aprueban Límites Máximos Permisibles para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas

DECRETO SUPREMO
N° 010-2010-MINAM

EL PRESIDENTE DE LA REPÚBLICA:

El Peruano

Lima, sábado 21 de agosto de 2010


NORMAS LEGALES

424115

CONSIDERANDO:

Que, el artículo 3° de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, dispone que el Estado, a través de sus entidades y órganos correspondientes, diseña y aplica, las políticas, normas, instrumentos, incentivos y sanciones que sean necesarias para garantizar el efectivo ejercicio de los derechos y el cumplimiento de las obligaciones y responsabilidades contenidas en dicha ley;

Que, el artículo 32° de la Ley N° 28611 modificado por el Decreto Legislativo N° 1055, establece que la determinación del Límite Máximo Permissible - LMP, corresponde al Ministerio del Ambiente y su cumplimiento es exigible legalmente por éste y los organismos que conforman el Sistema Nacional de Gestión Ambiental;

Que, el numeral 33.4 del artículo 33° de la Ley N° 28611 en mención dispone que, en el proceso de revisión de los parámetros de contaminación ambiental, con la finalidad de determinar nuevos niveles de calidad, se aplica el principio de la gradualidad, permitiendo ajustes progresivos a dichos niveles para las actividades en curso;

Que, el literal d) del artículo 7° del Decreto Legislativo N° 1013, Ley de Creación, Organización y Funciones del Ministerio del Ambiente - MINAM, modificado por el Decreto Legislativo N° 1039, establece como función específica de dicho Ministerio elaborar los ECA y LMP, de acuerdo con los planes respectivos. Deben contar con la opinión del sector correspondiente, debiendo ser aprobados mediante Decreto Supremo;

Que, mediante Resolución Ministerial N° 011-96-EM-VMM, se aprobaron los niveles máximos permisibles para efluentes líquidos minero-metalúrgicos;

Que, el conocimiento actual de las condiciones de biodisponibilidad y biotoxicidad de los elementos que contiene los efluentes líquidos descargados al ambiente por acción antrópica y la forma en la que éstos pueden afectar los ecosistemas y la salud humana, concluyen que es necesario que los LMP se actualicen para las Actividades Minero-Metalúrgicas, a efecto que cumplan con los objetivos de protección ambiental;

Que, el Ministerio de Energía y Minas ha remitido una propuesta de actualización de LMP para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas, la misma que fue publicada para consulta y discusión pública en el Diario Oficial El Peruano habiéndose recibido comentarios y observaciones que han sido debidamente merituados;

De conformidad con lo dispuesto en el numeral 8 del artículo 118° de la Constitución Política del Perú, y el numeral 3 del artículo 11° de la Ley N° 29158, Ley Orgánica del Poder Ejecutivo;

DECRETA:**Artículo 1°.- Objeto**

Aprobar los Límites Máximos Permisibles - LMP, para la descarga de efluentes líquidos de Actividades Minero - Metalúrgicas de acuerdo a los valores que se indica en el Anexo 01 que forma parte integrante del presente Decreto Supremo.

Artículo 2°.- Ámbito de Aplicación

El presente Decreto Supremo es aplicable a todas las actividades minero-metalúrgicas que se desarrollen dentro del territorio nacional.

Artículo 3°.- Definiciones

Para la aplicación del presente Decreto Supremo se utilizarán los siguientes términos y definiciones:

3.1 Autoridad Competente.- Autoridad que ejerce las funciones de evaluación y aprobación de los instrumentos de gestión ambiental de la actividad minero-metalúrgica. En el caso de la gran y mediana minería dicha Autoridad Competente es el Ministerio de Energía y Minas, mientras que para la pequeña minería y minería artesanal son los Gobiernos Regionales.

3.2 Efluente Líquido de Actividades Minero - Metalúrgicas.- Es cualquier flujo regular o estacional de sustancia líquida descargada a los cuerpos receptores, que proviene de:

a) Cualquier labor, excavación o movimiento de tierras efectuado en el terreno cuyo propósito es el

desarrollo de actividades mineras o actividades conexas, incluyendo exploración, explotación, beneficio, transporte y cierre de minas, así como campamentos, sistemas de abastecimiento de agua o energía, talleres, almacenes, vías de acceso de uso industrial (excepto de uso público), y otros;

b) Cualquier planta de procesamiento de minerales, incluyendo procesos de trituración, molienda, flotación, separación gravimétrica, separación magnética, amalgamación, reducción, tostación, sinterización, fundición, refinación, lixiviación, extracción por solventes, electrodeposición y otros;

c) Cualquier sistema de tratamiento de aguas residuales asociado con actividades mineras o conexas, incluyendo plantas de tratamiento de efluentes mineros, efluentes industriales y efluentes domésticos;

d) Cualquier depósito de residuos mineros, incluyendo depósitos de relaves, desmontes, escorias y otros;

e) Cualquier infraestructura auxiliar relacionada con el desarrollo de actividades mineras; y,

f) Cualquier combinación de los antes mencionados.

3.3 Ente Fiscalizador.- Autoridad que ejerce las funciones de fiscalización y sanción de la actividad minera-metalúrgica; para la gran y mediana minería será el Organismo Supervisor de la Inversión en Energía y Minería - OSINERGMIN, hasta que el Organismo de Evaluación y Fiscalización del Ambiente - OEFA asuma dichas funciones, y para la pequeña minería y minería artesanal de los Gobiernos Regionales.

3.4 Límite Máximo Permissible (LMP).- Medida de la concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan al efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas, y que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el Ministerio del Ambiente y los organismos que conforman el sistema de gestión ambiental.

3.5 Límite en cualquier momento.- Valor del parámetro que no debe ser excedido en ningún momento. Para la aplicación de sanciones por incumplimiento del límite en cualquier momento, éste deberá ser verificado por el fiscalizador o la Autoridad Competente mediante un monitoreo realizado de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

3.6 Límite promedio anual.- Valor del parámetro que no debe ser excedido por el promedio aritmético de todos los resultados de los monitoreos realizados durante los últimos doce meses previos a la fecha de referencia, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes y el Programa de Monitoreo.

3.7 Monitoreo de Efluentes Líquidos.- Evaluación sistemática y periódica de la calidad de un efluente en un Punto de Control determinado, mediante la medición de parámetros de campo, toma de muestras y análisis de las propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas de las mismas, de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes.

3.8 Parámetro.- Cualquier elemento, sustancia o propiedad física, química o biológica del efluente líquido de actividades minero-metalúrgicas que define su calidad y que se encuentra regulado por el presente Decreto Supremo.

3.9 Punto de Control de Efluentes Líquidos.- Ubicación aprobada por la Autoridad Competente en la cual es obligatorio el cumplimiento de los Límites Máximos Permisibles.

3.10 Programa de Monitoreo.- Documento de cumplimiento obligatorio por el titular minero, contiene la ubicación de los puntos de control de efluentes y cuerpo receptor, los parámetros y frecuencias de monitoreo de cada punto para un determinado centro de actividades minero - metalúrgicas.

Es aprobado por la Autoridad Competente como parte de la Certificación Ambiental y puede ser modificado por ésta de oficio o a pedido de parte, a efectos de eliminar, agregar o modificar puntos de control del efluente y cuerpo

424116

 NORMAS LEGALES

 El Peruano
Lima, sábado 21 de agosto de 2010

receptor, parámetros o frecuencias, siempre que exista el sustento técnico apropiado. El Ente Fiscalizador podrá recomendar las modificaciones que considere apropiadas a consecuencia de las acciones de fiscalización.

El Programa de Monitoreo considerará, además de los parámetros indicados en el presente anexo, los parámetros siguientes:

- a) Caudal
- b) Conductividad eléctrica
- c) Temperatura del efluente
- d) Turbiedad

La autoridad Competente podrá disponer el monitoreo de otros parámetros que no estén regulados en el presente Decreto Supremo, cuando existan indicios razonables de riesgo a la salud humana o al ambiente.

3.11 Protocolo de Monitoreo.- Norma aprobada por el Ministerio de Energía y Minas en coordinación con el Ministerio del Ambiente, en la que se indican los procedimientos que se deben seguir para el monitoreo del cuerpo receptor y de efluentes líquidos de actividades minero - metalúrgicas. Sólo será considerado válido el monitoreo realizado de conformidad con este Protocolo, su cumplimiento es materia de fiscalización.

3.12 Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP.- Documento mediante el cual el Titular Minero justifica técnicamente la necesidad de un plazo de adecuación mayor al indicado, de acuerdo al artículo 4° numeral 4.2. del presente Decreto Supremo, el cual describe las acciones e inversiones que ejecutará para garantizar el cumplimiento de los LMP. Este Plan se incorporará al correspondiente estudio ambiental y de ser el caso será parte de la actualización del plan de manejo ambiental señalada en el artículo 30° del Reglamento de la Ley N° 27446, aprobado por Decreto Supremo N° 019-2009-MINAM.

3.13 Titular Minero.- Es la persona natural o jurídica que ejerce la actividad minera.

Artículo 4°.- Cumplimiento de los LMP y plazo de adecuación

4.1 El cumplimiento de los LMP que se aprueban por el presente dispositivo es de exigencia inmediata para las actividades minero - metalúrgicas en el territorio nacional cuyos estudios ambientales sean presentados con posterioridad a la fecha de la vigencia del presente Decreto Supremo.

4.2 Los titulares mineros que a la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo cuenten con estudios ambientales aprobados, o se encuentren desarrollando actividades minero - metalúrgicas, deberán adecuar sus procesos, en el plazo máximo de veinte (20) meses contados a partir de la entrada en vigencia de este dispositivo, a efectos de cumplir con los LMP que se establecen.

Los titulares mineros que hayan presentado sus estudios ambientales con anterioridad a la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo y son aprobados con posterioridad a éste, computarán el plazo de adecuación a partir de la fecha de expedición de la Resolución que apruebe el Estudio Ambiental.

4.3 Sólo en los casos que requieran el diseño y puesta en operación de nueva infraestructura de tratamiento para el cumplimiento de los LMP, la Autoridad Competente podrá otorgar un plazo máximo de treinta y seis (36) meses contados a partir de la vigencia del presente Decreto Supremo, para lo cual el Titular Minero deberá presentar un Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, que describa las acciones e inversiones que se ejecutará para garantizar el cumplimiento de los LMP y justifique técnicamente la necesidad del mayor plazo.

El Plan en mención deberá ser presentado dentro de los seis (06) meses contados a partir de la entrada en vigencia del presente dispositivo.

Mediante Resolución Ministerial, el Ministerio de Energía y Minas aprobará los criterios y procedimientos para la evaluación de los Planes de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, así como los Términos de Referencia que determinen su contenido mínimo.

Artículo 5°.- Prohibición de dilución o mezcla de Efluentes

De acuerdo con lo previsto en el artículo 113° de la Ley N° 28611, Ley General del Ambiente, todo Titular Minero tiene el deber de minimizar sus impactos sobre las aguas naturales, para lo cual debe limitar su consumo de agua fresca a lo mínimo necesario.

No está permitido diluir el efluente líquido con agua fresca antes de su descarga a los cuerpos receptores con la finalidad de cumplir con los LMP establecidos en el artículo 1° del presente Decreto Supremo.

Asimismo, no está permitida la mezcla de efluentes líquidos domésticos e industriales, a menos que la ingeniería propuesta para el tratamiento o manejo de aguas, así lo exija, lo cual deberá ser justificado técnicamente por el Titular Minero y aprobado por la autoridad Competente.

Artículo 6°.- Resultados del monitoreo

La Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros del Ministerio de Energía y Minas, es responsable de la administración de la base de datos de monitoreo de efluentes líquidos y calidad de agua de todas las actividades minero - metalúrgicas; los titulares mineros están obligados a reportar a dicha Dirección General los resultados del monitoreo realizado. Asimismo, el Ente Fiscalizador deberá remitir a la citada Dirección General los resultados del monitoreo realizado como parte de sus actividades de fiscalización.

La Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros garantizará el acceso oportuno y eficiente a la base de datos al Ente Fiscalizador. Asimismo, deberá elaborar dentro de los primeros sesenta (60) días calendario de cada año, un informe estadístico a partir de los datos de monitoreo reportados por los titulares mineros durante el año anterior, el cual será remitido al Ministerio del Ambiente.

Artículo 7°.- Fiscalización y Sanción

La fiscalización y sanción por el incumplimiento de los LMP aprobados en el presente Decreto Supremo, así como de la ejecución del Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP está a cargo del Ente Fiscalizador; quien en el desarrollo de sus funciones, recurrirá, entre otros, a la base de datos de monitoreo ambiental administrada por la Dirección General de Asuntos Ambientales Mineros del Ministerio de Energía y Minas.

Artículo 8°.- Coordinación interinstitucional

Si en el ejercicio de su función de fiscalización, supervisión y/o vigilancia, alguna autoridad toma conocimiento de la ocurrencia de alguna infracción ambiental relacionada al incumplimiento de los LMP aprobados por el presente dispositivo, y cuya sanción no es de su competencia, deberá informar al Ente Fiscalizador correspondiente o a la autoridad competente, adjuntando la documentación correspondiente.

Artículo 9°.- Regímenes de Excepción

De manera excepcional, la Autoridad Competente podrá exigir el cumplimiento de límites de descarga más rigurosos a los aprobados por el presente Decreto Supremo, cuando de la evaluación del correspondiente instrumento de gestión ambiental se concluya que la implementación de la actividad implicaría el incumplimiento del respectivo Estándar de Calidad Ambiental - ECA.

Artículo 10°.- Refrendo

El presente Decreto Supremo será refrendado por el Ministro del Ambiente y por el Ministro de Energía y Minas.

DISPOSICIONES COMPLEMENTARIAS FINALES

Primera.- El Ministerio de Energía y Minas, en coordinación con el Ministerio del Ambiente aprobará el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos en un plazo no mayor de doscientos cincuenta (250) días calendario contados a partir de su entrada en vigencia del presente Decreto Supremo.

Segunda.- En el plazo máximo de sesenta (60) días calendario contados a partir de la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, el Ministerio de Energía y

El Peruano

Lima, sábado 21 de agosto de 2010

NORMAS LEGALES

424117

Minas aprobará los Términos de Referencia conforme a los cuales deba elaborarse el Plan de Implementación para el Cumplimiento de los LMP, así como el procedimiento de evaluación de dichos planes.

Tercera.- En el plazo de dos (02) años contados a partir de la entrada en vigencia del presente Decreto Supremo, el Ministerio del Ambiente en coordinación con el Ministerio de Energía y Minas evaluará la necesidad de establecer nuevos LMP para los siguientes parámetros:

- Nitrógeno amoniacal
- Nitrógeno como nitratos
- Demanda Química de Oxígeno
- Aluminio
- Antimonio
- Manganeso
- Molibdeno
- Níquel
- Fenol
- Radio 226
- Selenio
- Sulfatos

Para tal efecto, el Ministerio de Energía y Minas dispondrá la modificación de los Programas de Monitoreo de las actividades mineras en curso de modo que se incluyan los parámetros aquí mencionados.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA TRANSITORIA

Única.- Hasta la aprobación del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos se aplicará supletoriamente, el Protocolo de Monitoreo de Calidad de Agua, aprobado por Resolución Directoral N° 004-94-EM/DGAA.

DISPOSICIÓN COMPLEMENTARIA DEROGATORIA

Única.- Deróguese la Resolución Ministerial N° 011-96-EM/MM, salvo los artículos 7°, 9°, 10°, 11° y 12°, así como los Anexos 03, 04, 05 y 06, los cuales mantienen su vigencia hasta la aprobación y entrada en vigencia del Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes Líquidos.

Dado en la Casa de Gobierno, en Lima, a los veinte días del mes de agosto del año dos mil diez.

ALAN GARCÍA PÉREZ
Presidente Constitucional de la República

ANTONIO JOSÉ BRACK EGG
Ministro del Ambiente

PEDRO SÁNCHEZ GAMARRA
Ministro de Energía y Minas

ANEXO 01

LÍMITES MÁXIMOS PERMISIBLES PARA LA DESCARGA DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE ACTIVIDADES MINERO - METALÚRGICAS

Parámetro	Unidad	Límite en cualquier momento	Límite para el Promedio anual
pH		6 - 9	6 - 9
Sólidos Totales en Suspensión	mg/L	50	25
Aceites y Grasas	mg/L	20	16
Cianuro Total	mg/L	1	0,8
Arsénico Total	mg/L	0,1	0,08
Cadmio Total	mg/L	0,05	0,04
Cromo Hexavalente(*)	mg/L	0,1	0,08
Cobre Total	mg/L	0,5	0,4
Hierro (Disuelto)	mg/L	2	1,6
Plomo Total	mg/L	0,2	0,16
Mercurio Total	mg/L	0,002	0,0016
Zinc Total	mg/L	1,5	1,2

(*) En muestra no filtrada

- Los valores indicados en la columna "Límite en cualquier momento" son aplicables a cualquier muestra colectada por el Titular Minero, el Ente Fiscalizador o la Autoridad Competente, siempre que el muestreo y análisis hayan sido realizados de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes del Ministerio de Energía y Minas; en este Protocolo se establecerán entre otros aspectos, los niveles de precisión, exactitud y límites de detección del método utilizado.

- Los valores indicados en la columna "Promedio anual" se aplican al promedio aritmético de todas las muestras colectadas durante el último año calendario previo a la fecha de referencia, incluyendo las muestras recolectadas por el Titular Minero y por el Ente Fiscalizador siempre que éstas hayan sido recolectadas y analizadas de conformidad con el Protocolo de Monitoreo de Aguas y Efluentes del Ministerio de Energía y Minas

533964-1

COMERCIO EXTERIOR Y TURISMO

Autorizan viaje de representante de PROMPERÚ a la República Popular China para participar en la Feria "Asia Fruit Logística 2010"

RESOLUCIÓN SUPREMA N° 103-2010-MINCETUR

Lima, 20 de agosto de 2010

Visto el Oficio N° 301-2010-PROMPERU/SG, de la Secretaría General de la Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo - PROMPERÚ.

CONSIDERANDO:

Que, la Comisión de Promoción del Perú para la Exportación y el Turismo - PROMPERÚ, es un organismo público técnico especializado adscrito al Ministerio de Comercio Exterior y Turismo, competente para proponer y ejecutar los planes y estrategias de promoción de bienes y servicios exportables, así como de turismo interno y receptivo; promoviendo y difundiendo la imagen del Perú en materia turística y de exportaciones;

Que, PROMPERÚ, conjuntamente con cuatro empresas agroexportadoras y cinco gremios exportadores nacionales, han programado su participación en la Feria "ASIA FRUIT LOGÍSTICA 2010", organizado por la empresa Messe Berlin GmbH, a realizarse en la ciudad de Hong Kong, República Popular China, del 8 al 10 de setiembre del 2010, con el objetivo de promover las exportaciones de frutas y hortalizas frescas en el mercado asiático, a fin de consolidar nuestra presencia como país abastecedor de frutas y hortalizas de calidad;

Que, la participación de PROMPERÚ en este evento permitirá evaluar la participación de las empresas peruanas exportadoras en dicho mercado, así como conocer los aspectos de la cadena de comercialización y distribución de frutas y hortalizas entre las ciudades chinas de Hong Kong y Guangzhou;

Que, la Secretaría General de PROMPERÚ ha solicitado que se autorice el viaje del señor Víctor Germán Sarabia Molina, quien presta servicios en dicha entidad, para que en representación de PROMPERÚ, participe en la referida feria, realizando acciones de promoción de las exportaciones de importancia para el país y coordinando cuanto se refiere a la instalación del stand peruano;

Que, la Ley N° 29465, Ley de Presupuesto del Sector Público para el Año Fiscal 2010, prohíbe los viajes al exterior con cargo a recursos públicos, salvo los casos excepcionales que la misma Ley señala, entre ellos, los viajes que se efectúen en el marco de las acciones de promoción de importancia para el Perú, los que deben realizarse en categoría económica y ser autorizados por Resolución Suprema;

De conformidad con el Decreto de Urgencia N° 001-2010, la Ley N° 27790, de Organización y Funciones del