



UNIVERSIDAD DE CUENCA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA AMBIENTAL

TÍTULO DEL TRABAJO DE TITULACIÓN:

**“ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE COBRE PRESENTE
EN EFLUENTES LÍQUIDOS UTILIZANDO BAGAZO DE CAÑA DE
AZÚCAR Y CASCARA DE CACAO”**

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
INGENIERO AMBIENTAL

AUTOR:

Sandra Ximena Machado Álvarez

C.I.0104558788

DIRECTORA:

Ing. María Eulalia Vanegas Peña, PhD

C.I. 0103168118

CUENCA – ECUADOR

2017



RESUMEN

En esta investigación se analiza la capacidad de biosorción de cobre presente en disoluciones acuosas, usando bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao. En primer lugar se realizó una caracterización físico-química de estos biosorbentes, para luego llevar a cabo diferentes estudios de parámetros relevantes, tales como: la función del pH, la concentración inicial de iones metálicos, la dosis de biomasa, el tiempo de contacto y la temperatura.

Los resultados indican que la cáscara de cacao tiene mayor afinidad con los iones de Cu (II) por lo que su porcentaje de remoción es más alto que el bagazo de caña de azúcar, siendo este del 94%. Al evaluar el parámetro del pH se obtiene una máxima eficiencia del proceso a $\text{pH}=4$.

Además, al examinar la concentración de iones metálicos en solución, se identifica un mayor porcentaje de remoción si se emplea una concentración de Cu (II) a 25 mg/L, de la misma manera, se incrementa el porcentaje de remoción si se va aumentando la dosis del biosorbente, para este trabajo se estableció como la mejor 10 g/L de cáscara de cacao.

El estudio cinético reveló que el proceso de biosorción es rápido en los primeros 60 minutos, por lo que se determina como el tiempo de equilibrio de adsorción, el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales es el Pseudo de Segundo Orden y en cuanto al estudio de equilibrio estos se ven representados por la isoterma de Langmuir, la misma que establece una capacidad máxima de sorción de 33,44 mg/g.

Con respecto a la parte termodinámica, la temperatura a la que se alcanza el mayor porcentaje de remoción de Cu (II) es a los 30°C, sin embargo, este parámetro no representa una mayor influencia.

Palabras clave: Cobre, biosorción, bagazo de caña de azúcar, cáscara de cacao, tanque agitado, espectroscopia infrarroja, absorción atómica.



ABSTRACT

This research analyzes the biosorption capacity of copper in aqueous solutions, using sugar cane bagasse and cocoa shell. In the first place, a physical-chemical characterization of these biosorbents were carried out, to carry out different studies of relevant parameters, such as pH function, initial concentration of metal, biomass dose, contact time and temperature.

The results indicate that the cocoa shell has a higher affinity with the Cu (II) ions so its removal percentage is higher than the sugarcane bagasse, which is 94%. When evaluating the pH parameter, a maximum process efficiency at pH = 4 is obtained.

In addition, when examining the concentration of metal ions in solution, a higher percentage of removal is identified if a concentration of Cu (II) is used at 25 mg/L. In the same way, the percentage of removal is increased if the dose of the biosorbent is increased, for this work was established as the best 10 g/L cocoa shell.

The kinetic study revealed that the biosorption process is fast in the first 60 minutes, so it is determined as the adsorption equilibrium time. The kinetic model that best fits the experimental data is the Second Order Pseudo and in as for the equilibrium study, these represented by the Langmuir isotherm, which establishes a maximum sorption capacity of 33.44 mg / g.

With respect to the thermodynamic part, the temperature at which the highest percentage of Cu (II) removal is reached is at 30 °C, however, this parameter does not represent a greater influence.

Keywords: Copper, biosorption, batch system, infrared spectroscopy, atomic absorption.



TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	2
ABSTRACT	3
CLÁUSULA DE DERECHOS DEL AUTOR	10
CLÁUSULA DE PROPIEDAD INTELECTUAL	11
DEDICATORIA	12
AGRADECIMIENTOS	13
CAPÍTULO 1	14
INTRODUCCIÓN	14
1.1 INTRODUCCIÓN.....	14
1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	14
1.3 JUSTIFICACIÓN	15
1.4 OBJETIVOS	16
1.5 HIPÓTESIS	16
CAPÍTULO 2	17
MARCO TEÓRICO	17
2.1 METALES PESADOS	17
2.1.1 METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE	17
2.1.2 COBRE	17
2.1.3 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS	18
2.2 BIOSORCIÓN.....	19
2.2.1 NATURALEZA DEL ADSORBENTE Y EL ADSORBATO	20
2.2.1.1 Naturaleza del Adsorbente.....	20
2.2.1.2 Naturaleza del Adsorbato.....	20
2.2.2 MECANISMOS DE BIOSORCIÓN	20
2.2.3 FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN	21
2.2.3.1 pH.....	21
2.2.3.2 Concentración del Metal.....	21
2.2.3.3 Tiempo de Contacto.....	22
2.2.3.4 Temperatura	22
2.3 RESIDUOS AGRÍCOLAS.....	22
2.3.1 BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	22



2.3.2	CÁSCARA DE CACAO	23
2.3.3	RESIDUOS AGRÍCOLAS USADOS EN LA REMOCIÓN DE Cu (II).....	23
2.4	CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	24
2.4.1	CARACTERÍSTICAS DEL ADSORBENTE	24
2.4.2	PUNTO DE CARGA CERO.....	24
2.4.3	DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS – MÉTODO DE BOEHM.....	24
2.4.4	IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES – ESPECTRO FT – IR .	24
2.5	PROCESO DE BIOSORCIÓN – TANQUE AGITADO – BATCH	25
2.5.1	ESTUDIO DE EQUILIBRIO	26
2.5.2	ESTUDIO CINÉTICO	26
CAPÍTULO 3.....		27
MATERIALES Y MÉTODOS.....		27
3.1	PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	27
3.2	CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	27
3.2.1	COMPOSICIÓN DE LOS BIOSORBENTES	27
3.2.2	PUNTO DE CARGA CERO.....	28
3.2.3	DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS	29
3.2.4	DENSIDAD APARENTE	30
3.2.5	DENSIDAD REAL	31
3.2.6	POROSIDAD	31
3.2.7	IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	31
3.3	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	32
3.3.1	REACTIVOS	32
3.3.2	PROCEDIMIENTO GENERAL	32
3.3.3	PRUEBA 1: EVALUACIÓN DEL MEJOR BIOSORBENTE	33
3.3.4	PRUEBA 2: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH	34
3.3.5	PRUEBA 3: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL	34
3.3.6	PRUEBA 4: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE ..	34
3.3.7	PRUEBA 5: EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO	34
3.3.8	PRUEBA 6: EFECTO DE LA TEMPERATURA	35
3.4	ESTUDIO DE EQUILIBRIO.....	35
3.4.1	MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR.....	35
3.4.2	MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH	35



3.5	ESTUDIO CINÉTICO	36
3.5.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – PRIMER ORDEN	36
3.5.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – SEGUNDO ORDEN	37
3.5.3	MODELO CINÉTICO DE ELOVICH	37
CAPÍTULO 4.....		38
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....		38
4.1	CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	38
4.1.1	PUNTO DE CARGA CERO.....	38
4.1.2	DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS	39
4.1.3	DENSIDAD APARENTE	42
4.1.4	DENSIDAD REAL	43
4.1.5	POROSIDAD	44
4.1.6	IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES	44
4.2	EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN	46
4.2.1	PRUEBA 1: EVALUACIÓN DEL MEJOR BIOSORBENTE	46
4.2.2	PRUEBA 2: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH	47
4.2.3	PREUBA 3: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL.....	50
4.2.4	PRUEBA 4: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE	52
4.2.5	PRUEBA 5: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO.....	55
4.2.6	PRUEBA 6: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA.....	57
4.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	59
4.3.1	MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR.....	59
4.3.2	MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH	60
4.4	CINETICA DE ADSORCIÓN	62
4.4.1	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – PRIMER ORDEN	62
4.4.2	MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – SEGUNDO ORDEN	64
4.4.3	MODELO CINETICO DE ELOVICH	66
CONCLUSIONES		68
RECOMENDACIONES		69
BIBLIOGRAFÍA		70
ANEXOS		75



ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1: MÉTODOS CONVENCIONALES PARA LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS.	18
TABLA 2: RESIDUOS AGRO – INDUSTRIALES USADOS EN LA BIOSORCIÓN DE CU (II)..	23
TABLA 3: RESULTADOS DEL MÉTODO (PZC).	38
TABLA 4: PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LOS GRUPOS ÁCIDOS TOTALES.	40
TABLA 5: PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LOS GRUPOS BÁSICOS TOTALES.....	40
TABLA 6: PORCENTAJES DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS PRESENTES EN EL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.....	41
TABLA 7: PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LOS GRUPOS ÁCIDOS TOTALES.	41
TABLA 8: PARÁMETROS PARA EL CÁLCULO DE LOS GRUPOS BÁSICOS TOTALES.....	42
TABLA 9: PORCENTAJES DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS PRESENTES EN LA CÁSCARA DE CACAO.	42
TABLA 10: CÁLCULO DE LA DENSIDAD APARENTE.	43
TABLA 11: CÁLCULO DE LA DENSIDAD REAL.	43
TABLA 12: CALCULO DE LA POROSIDAD.....	44
TABLA 13 : GRUPOS FUNCIONALES IDENTIFICADOS.....	45
TABLA 14: EVALUACIÓN DEL MEJOR BIOSORBENTE.....	46
TABLA 15: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL PH: PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.	47
TABLA 16: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL: PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.....	50
TABLA 17: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE, EN UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE 25MG/L DE CU (II): PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.....	52
TABLA 18: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE, EN UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE 300MG/L DE CU (II): PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.....	54
TABLA 19: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO: PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.....	55
TABLA 20: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA: PORCENTAJE DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN.....	57
TABLA 21: CALCULO PARA LA ISOTERMA DE LANGMUIR.....	59
TABLA 22: PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL MODELO DE LANGMUIR.	59
TABLA 23: CALCULO PARA LA ISOTERMA DE FREUNDLICH.	61
TABLA 24: PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL MODELO DE FREUNDLICH.....	61
TABLA 25: CALCULO PARA EL MODELO PSEUDO PRIMER ORDEN.....	62
TABLA 26: PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL MODELO PSEUDO DE PRIMER ORDEN..	62
TABLA 27: CALCULO PARA EL MODELO PSEUDO SEGUNDO ORDEN.	64
TABLA 28: PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL MODELO PSEUDO DE SEGUNDO ORDEN.	64
TABLA 29: CALCULO PARA EL MODELO DE ELOVICH.	66
TABLA 30: PARÁMETROS OBTENIDOS EN EL MODELO DE ELOVICH.	66



ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. BIOSORBENTES TAMIZADOS (BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y CÁSCARA DE CACAO).....	27
FIGURA 2. PROCESO PARA DETERMINAR EL PUNTO DE CARGA CERO	29
FIGURA 3. PROCESO PARA DETERMINAR LOS SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS	30
FIGURA 4. EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	32
FIGURA 5. PROCEDIMIENTO GENERAL PARA LOS EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN ...	33
FIGURA 6. PUNTO DE CARGA ZERO DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	38
FIGURA 7. PUNTO DE CARGA ZERO DE LA CÁSCARA DE CACAO	39
FIGURA 8. VOLUMEN EQUIVALENTE DEL HCL, EN LA MUESTRA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.....	39
FIGURA 9. VOLUMEN EQUIVALENTE DEL NAOH, EN LA MUESTRA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.....	40
FIGURA 10. VOLUMEN EQUIVALENTE DEL HCL, EN LA MUESTRA DE LA CÁSCARA DE CACAO.....	41
FIGURA 11. VOLUMEN EQUIVALENTE DEL NAOH, EN LA MUESTRA DE LA CÁSCARA DE CACAO.....	42
FIGURA 12. ESPECTRO DE IR DE LA CÁSCARA DE CACAO NATURAL Y DESPUÉS DE SU USO COMO BIOSORBENTE DE COBRE	45
FIGURA 13. REMOCIÓN DE BIOSORBENTES (BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR VS. CÁSCARA DE CACAO)	47
FIGURA 14. DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL COBRE PARA UNA CONCENTRACIÓN DE 50MG/L.....	48
FIGURA 15. DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL COBRE PARA UNA CONCENTRACIÓN DE 300MG/L.....	48
FIGURA 16. PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE CU (II) EN FUNCIÓN DEL PH	49
FIGURA 17. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CU (II) EN FUNCIÓN DEL PH	49
FIGURA 18. PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CU (II)	51
FIGURA 19. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CU (II)	51
FIGURA 20. PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	52
FIGURA 21. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	53
FIGURA 22. PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	54
FIGURA 23. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE.....	55
FIGURA 24. PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO... 56	56
FIGURA 25. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO ... 56	56
FIGURA 26. PORCENTAJE DE REMOCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	58
FIGURA 27. CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	58
FIGURA 28. ISOTERMA LINEAL DE ADSORCIÓN DE LANGMUIR PARA IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C.....	60
FIGURA 29. ISOTERMA LINEAL DE ADSORCIÓN DE FREUNDLICH PARA IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C.....	61
FIGURA 30. MODELO CINÉTICO – PSEUDO DE PRIMER ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C.....	63



FIGURA 31. DATOS EXPERIMENTALES AJUSTADOS AL MODELO PSEUDO DE PRIMER ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C..... 63

FIGURA 32. MODELO CINÉTICO – PSEUDO DE SEGUNDO ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C..... 65

FIGURA 33. DATOS EXPERIMENTALES AJUSTADOS AL MODELO PSEUDO DE SEGUNDO ORDEN PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C..... 65

FIGURA 34. MODELO CINÉTICO DE ELOVICH PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C..... 66

FIGURA 35. DATOS EXPERIMENTALES AJUSTADOS AL MODELO DE ELOVICH PARA LA ADSORCIÓN DE IONES DE CU (II) CON CÁSCARA DE CACAO A 30°C..... 67



Universidad de Cuenca
Cláusula de Licencia y Autorización para Publicación en el Repositorio Institucional

Sandra Ximena Machado Álvarez, en calidad de autor y titular de los derechos morales y patrimoniales del trabajo de titulación "ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE COBRE PRESENTE EN EFLUENTES LÍQUIDOS UTILIZANDO BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y CASCARA DE CACAO", de conformidad con el Art. 114 del CÓDIGO ORGÁNICO DE LA ECONOMÍA SOCIAL DE LOS CONOCIMIENTOS, CREATIVIDAD E INNOVACIÓN reconozco a favor de la Universidad de Cuenca una licencia gratuita, intransferible y no exclusiva para el uso no comercial de la obra, con fines estrictamente académicos.

Asimismo, autorizo a la Universidad de Cuenca para que realice la publicación de este trabajo de titulación en el Repositorio Institucional, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Cuenca, Octubre de 2017

Ximena Machado

Sandra Ximena Machado Álvarez

CI: 0104558788



Universidad de Cuenca
Cláusula de Propiedad Intelectual

Yo, Sandra Ximena Machado Álvarez, autor del Trabajo de Titulación **"ANÁLISIS DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE COBRE PRESENTE EN EFLUENTES LÍQUIDOS UTILIZANDO BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y CASCARA DE CACAO"**, certifico que todas las ideas, opiniones y contenidos expuestos en la presente investigación son de exclusiva responsabilidad de su autor.

Cuenca, Octubre de 2017

Ximena Machado

Sandra Ximena Machado Álvarez
CI: 0104558788



DEDICATORIA

Este trabajo va dedicado principalmente a Dios, a mis abuelitas Josefina y Julieta, por su apoyo incondicional y paciencia, a mis padres Pedro y Magaly, por su gran dedicación y esfuerzo, lo que me permitió llegar a este momento importante de mi formación personal, a mis hermanos Francisco y José, a Mauricio por su cariño y respaldo, y a todas las personas que me han demostrado su afecto y preocupación para que todo este proyecto surja.



AGRADECIMIENTOS

Mis sinceros agradecimientos para:

El Centro de Estudios Ambientales (CEA) y El Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos (CESEMIN) de la Universidad de Cuenca por permitirme realizar los análisis en sus respectivos laboratorios.

Dra. María Eulalia Vanegas, directora del presente trabajo por su tiempo, confianza y gran apoyo, además por compartir todos sus conocimientos que fueron indispensables para la realización de este proyecto.

Dra. Mayra Vera, asesora de esta investigación por brindarme sus conocimientos y experiencia, para culminar con éxito este estudio.

Ing. Diana Brazales, por su incondicional ayuda y paciencia en las diferentes pruebas de laboratorio requeridos en este trabajo, siendo fundamental para la realización de este trabajo.



CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

La contaminación del recurso hídrico por metales pesados es seguramente uno de los problemas ambientales más serios. Gran parte de las industrias producen efluentes que contienen altas concentraciones de estos metales, procedentes de sus procesos y que son vertidos en el medio ambiente, sin un tratamiento previo.

El cobre es un metal pesado, considerado como un micronutriente esencial para la vida, debido a que es valioso y ampliamente utilizado en la industria. Sin embargo, es estimado como un contaminante que puede representar un peligro para los seres humanos y el medio ambiente, si alcanza niveles altos de concentración, por lo que la preocupación y los conflictos ambientales están directamente ligados a la remoción de metales pesados en efluentes líquidos.

La biosorción es un término que describe la eliminación en este caso de metales pesados, por la unión pasiva a biomasa no viva a partir de soluciones acuosas, su implementación, trae una reducción significativa de los costos en comparación de los tratamientos convencionales y un incremento de los niveles de remoción de contaminantes.

En este proyecto se plantea demostrar la eficiencia de la biosorción, basándose en un análisis de datos experimentales en tanque agitado, a través de las técnicas de Espectroscopia IR para la caracterización de los grupos funcionales de los biosorbentes empleados y la Espectrometría de Absorción Atómica para determinar la concentración del metal en la muestra.

1.2 IDENTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

El cobre al ser uno de los metales pesados más importantes desde las antiguas civilizaciones hasta la actualidad, se ha venido adaptando a los diversos usos y necesidades del desarrollo de nuestra sociedad. Por lo tanto, presenta gran relevancia para ser estudiado ya que en nuestra provincia se están desarrollando proyectos mineros de cobre y la investigación de biosorción como alternativa para la remoción de este metal dentro de las aguas residuales mineras, resulta una herramienta factible.

La biosorción aborda el problema del tratamiento de los efluentes contaminados, mediante la utilización de residuos agrícolas, como alternativa a los métodos convencionales (Yargic et al. 2015). Además, la eliminación de cobre de los efluentes es esencial no sólo para proteger los recursos hídricos, sino también por el rápido agotamiento de las fuentes de este elemento (Venkata Subbaiah et al. 2011).

La contaminación del medio ambiente a causa de las aguas residuales se ha incrementado en los últimos años debido al desarrollo de determinados sectores como el industrial, minero, agrícola, etc. Las aguas residuales provenientes de dichos sectores han sido profundamente estudiadas principalmente por la presencia de metales tóxicos en ellas (Calero et al. 2011). La introducción de nuevas sustancias al medio acuático pueden dificultar la capacidad de autodepuración y limpieza de los ecosistemas receptores, el problema radica en que al no



remover completamente los metales pesados del agua, estos tienden a bioacumularse en los organismos, causando perturbaciones y grandes daños.

Dentro de los metales pesados se encuentra el cobre (Cu), el cual está ampliamente distribuido en todo el mundo y forma parte de la mayoría de los organismos vivos (Acheampong et al. 2013). Es un elemento químico que se encuentra en la tierra y su presencia en el agua puede ser de origen natural o antrópico; su origen natural se debe a que la mayoría de las aguas superficiales y subterráneas que son utilizadas para el consumo humano contienen cobre, debido al arrastre de los minerales presentes en las rocas y el suelo, sin embargo, las actividades humanas también aportan con cantidades significativas de este metal que provienen de la extracción minera, efecto de lixiviación/corrosión de tuberías, vertidos agrícolas, entre otros (Dávila Guzmán 2012).

En nuestro país se extrae el concentrado de cobre, según información reportada por el Banco Central del Ecuador, éste se define como el mineral de cobre procedente de la mina, que ha pasado un proceso de chancado, molienda y de flotación. Se lo somete a la pirometalurgia para la obtención de cobre metálico y se separa de otros minerales como hierro, azufre y sílice (Banco Central del Ecuador. 2016).

Es importante destacar que dentro de la provincia amazónica de Zamora Chinchipe se lleva a cabo el proyecto minero Mirador que es el primer ejemplo de explotación de cobre a cielo abierto y a gran escala en el Ecuador, que cuenta con reservas estimadas de 10.900 millones de libras de este metal (Cordero 2015). De la misma forma, la provincia del Azuay enfrenta el desarrollo del proyecto minero Quimsacocha, por lo que la preocupación y los conflictos ambientales están directamente ligados a este tema. El mayor impacto que causa esta actividad son las aguas residuales contaminadas por metales que son difíciles de remover por técnicas tradicionales.

De esta manera, es importante analizar el tema de la biosorción para la remoción de cobre en aguas residuales, ya que se encuentra latente en nuestro país y estudios de este tipo son escasos.

1.3 JUSTIFICACIÓN

La peligrosidad de los metales pesados es aún mayor al no ser ni química ni biológicamente degradables (Plaza Cazón 2012). Es cierto que en la actualidad, se han desarrollado diferentes metodologías que facilitan la remoción de metales pesados en aguas residuales, sin embargo, existen nuevas técnicas amigables con el medio ambiente que pueden ser desarrolladas para enfrentar este problema.

La técnica de biosorción que se va a emplear en este proyecto de investigación, se basa en las propiedades que poseen ciertos tipos de biomasa, como el bagazo de caña de azúcar y la cascara de cacao, que pueden enlazar o acumular contaminantes por diferentes mecanismos, siendo éste un proceso pasivo de captación de iones metálicos que permite la reutilización de residuos precedentes de procesos agrícolas e industriales como una alternativa ecológicamente amigable (Driss Alami 2010).

Este estudio sirve como soporte y apoyo en la eliminación de metales pesados en efluentes líquidos procedentes en su gran mayoría de la industria minera en nuestra provincia y se



justifica en base al éxito que ha tenido la técnica de biosorción que se reporta en la literatura revisada.

1.4 OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Determinar la capacidad de adsorción de cobre, en el bagazo de caña de azúcar y en la cáscara de cacao, usados como biosorbentes, aplicando la metodología de tanque agitado.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar y caracterizar los biosorbentes: bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao.
- Determinar las concentraciones de cobre que han sido retenidas por los biosorbentes, así como los porcentajes de eliminación, en los diferentes ensayos de laboratorio.
- Realizar el estudio de equilibrio y cinético del proceso de biosorción.
- Establecer las condiciones óptimas para el proceso de biosorción de cobre, considerando la biomasa empleada.

1.5 HIPÓTESIS

El cobre presente en el agua puede removerse por el proceso de biosorción empleando el bagazo de caña de azúcar y la cáscara de cacao.



CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 METALES PESADOS

Los metales pesados se definen como un conjunto de elementos químicos que presentan un elevado peso atómico y una densidad relativamente alta, son materiales naturales que, desde la antigüedad, han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones (Rosique 2013). A pesar de que algunos de estos son esenciales para la vida, como Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu y Zn, se les atribuye diferentes efectos de contaminación, toxicidad y/o ecotoxicidad (Cañizares 2000). Por esta razón, los metales pesados son considerados importantes entre los contaminantes tóxicos, ya que se encuentran presentes en varios ecosistemas y se escapan al medio ambiente, representando un peligro para la salud y el entorno (Srivastava & Goyal 2010).

2.1.1 METALES PESADOS EN EL MEDIO AMBIENTE

Los metales pesados están presentes de manera natural en las rocas, suelo, agua y aire, los mismos se liberan al ambiente a través de fuentes naturales o como consecuencia de las actividades humanas. Sin embargo, la concentración de estos metales que se encuentran en suelos y rocas es muy superior a la existente en el agua. La incorporación de metales pesados al agua, ya sea dulce o salada, es debida principalmente a vertidos industriales, mientras que al suelo por actividades asociadas a la minería y productos químicos agrícolas (Rosique 2013).

Una vez que se encuentran en el medio ambiente, los metales pesados circulan entre los ciclos bióticos y abióticos, el principal problema es la tendencia de algunos de ellos a bioacumularse y a biomagnificarse. El término bioacumulación hace referencia a la acumulación de estos elementos en los diferentes compartimentos de la cadena trófica o en el medio, pudiendo alcanzar concentraciones tóxicas para animales, plantas, microorganismos e inclusive el hombre (Izquierdo 2010). Mientras que la palabra biomagnificación significa que se presenta concentraciones sucesivamente mayores al ascender la cadena trófica, debido a que estas acaban sumándose.

2.1.2 COBRE

El cobre es un metal de transición cuya forma metálica es rojiza y forma cationes monovalentes (Cu^+) y divalentes (Cu^{2+}) (Izquierdo 2010). Es maleable y dúctil, un excelente conductor del calor y la electricidad, y su capacidad funcional se altera muy poco con la exposición al aire seco (Nordberg et al. 2001). Gracias a sus propiedades eléctricas, más del 75 % del cobre que se produce es utilizado en la industria eléctrica, además, este elemento se emplea en la fabricación de tuberías para la conducción del agua, componentes de vehículos, galvanoplastia, cortineros, en la construcción y en la producción de aleaciones de cobre (Manzoor et al. 2013).

El sulfato de cobre es el compuesto de cobre de mayor importancia industrial y se emplea como abono y pesticida en agricultura, alguicida en la depuración del agua y como conservante de la madera (Calero et al. 2011). Además, las disoluciones que se formen con este elemento, poseen un característico color azul y proporcionan un desagradable sabor metálico al agua (Izquierdo 2010).



Este metal en cantidades de trazas es esencial para el desarrollo de seres vivos, sin embargo, a altas concentraciones es muy perjudicial, tanto para las personas como para el medio ambiente (Calero et al. 2011). Según la Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes: Recurso Agua, LIBRO VI, ANEXO 1, el límite máximo permisible de este elemento en un cuerpo de agua dulce es de 1mg/L. Se ha demostrado que el uso de sulfato de cobre en agua a concentraciones superiores a 3 mg/L produce náuseas y otros efectos gastrointestinales adversos (Martín 2008).

Con respecto a la toxicidad aguda, el cobre produce diversos efectos en el ser humano, entre ellos se encuentra náuseas, vómitos, diarrea, sudoración y posible fallo renal; los efectos tóxicos crónicos que puede ocasionar este elemento es la enfermedad de Wilson (el cuerpo absorbe y conserva demasiado cobre y este se deposita en el hígado, el cerebro, los riñones y los ojos) (Nordberg et al. 2001).

2.1.3 TRATAMIENTOS CONVENCIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS

Teniendo en cuenta los efectos que presentan los metales pesados, es evidente que se hace necesaria su eliminación o remoción (Tenorio 2006). La mayoría de estos tratamientos para aguas residuales tiene como objetivo, cumplir con la legislación vigente y, además, siempre que sea posible, se plantea reutilizar dichas aguas. No obstante, estos tratamientos resultan ineficientes cuando los metales pesados se encuentran a bajas concentraciones, producen residuos secundarios, como lodos que deben ser tratados, y por todo esto resultan ser costosos.

La preocupación por eliminar la mayor cantidad de contaminantes ha llevado al desarrollo de diferentes técnicas y métodos que incluyen: precipitación química, intercambio iónico, evaporación y concentración, ósmosis inversa, electrólisis, filtración y procesos de adsorción (Rojas et al. 2012).

En la siguiente *Tabla 1*, se pretende realizar un resumen de los métodos convencionales para eliminar metales pesados, analizando sus ventajas y desventajas (Rosique 2013).

Tabla 1: *Métodos Convencionales para la Remoción de Metales Pesados.*

MÉTODO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Precipitación Química	<ul style="list-style-type: none"> - Simple - Poco Costoso - La mayoría de los metales puede ser removidos 	<ul style="list-style-type: none"> - Se produce grandes cantidades de lodos - Problemas de disposición final
Coagulación Química	<ul style="list-style-type: none"> - Lodos de sedimentación - Deshidratación - Alta regeneración del material 	<ul style="list-style-type: none"> - Costoso - Gran consumo de químicos



	- Selectividad por metales	
Intercambio Iónico	- Alta selectividad por metales	- Costoso
	- No hay consumo de químicos	- Un reducido número de metales pueden ser removidos
Métodos Electroquímicos	- Alta selectividad por metales	- Alto costo de inversión
	- No hay consumo de químicos	- Alto costo de mantenimiento
	- La recuperación de metales puros es posible	
Adsorción empleando Carbón Activado	- La mayoría de los metales pesados pueden ser removidos	- Costo de carbón activo - No puede ser regenerado
	- Alta eficiencia >99%	- El rendimiento depende sobre todo del adsorbente
Zeolita	- La mayor parte de los metales pueden ser removidos	- Baja eficiencia
	- Los materiales son relativamente baratos	
Procesos de Membrana y Ultrafiltración	- Se produce pocos desechos sólidos	- Los costos iniciales y de mantenimiento son altos
	- El consumo de químicos es bajo	- El caudal empleado es bajo
	- Alta eficiencia >95%	- La eficiencia se ve reducida por la presencia de otros metales

2.2 BIOSORCIÓN

La bioadsorción o biosorción como es mejor conocida, es definida como un proceso de concentración de sorbato, y donde el prefijo “bio” hace referencia a que el sorbente es de origen biológico (Cañizares 2000). Este proceso está fundamentado en la captación de diversas especies químicas por una biomasa (viva o muerta) a través de mecanismos fisicoquímicos; en el caso de metales pesados que se encuentran en disolución acuosa, consiste en la fijación de estos sobre la superficie de una determinada biomasa, esta interacción o unión puede ser como adsorción física, como adsorción química y como intercambio de cationes, que se da entre los iones metálicos y los iones o protones de los grupos funcionales de la superficie de la biomasa (Cuizano & Navarro 2008).

En los últimos años, el proceso de biosorción ha sido ampliamente estudiado y analizado para emplearlo en la eliminación de efluentes contaminados con metales pesados, siendo su



desarrollo de simple operación y muy similar a la adsorción convencional o la metodología de intercambio iónico, con la única diferencia de que el material empleado es biológico, metabólicamente inactivo, selectivo y regenerable.

La eficiencia en el proceso de biosorción es importante para optimizar las condiciones de operación del proceso en sí mismo, Durante su desarrollo, intervienen importantes factores que deberán ser tomados en consideración, como es el pH, el efecto de la temperatura, la fuerza iónica y la presencia de otros iones. El estudio de adaptabilidad de este método biológico tiene como finalidad el evitar problemas ambientales, económicos y técnicos, asociados al uso de métodos físico-químicos (Areco 2011).

2.2.1 NATURALEZA DEL ADSORBENTE Y EL ADSORBATO

2.2.1.1 Naturaleza del Adsorbente

Por lo general, los materiales sólidos que se usan como adsorbentes son productos naturales o sintéticos, con una diferencia de superficies, entre los cuales se distingue material poroso o material no poroso; en el primero la adsorción se realiza por un proceso físico y en el segundo caso, la adsorción es química o por cambio iónico (Driss Alami 2010).

2.2.1.2 Naturaleza del Adsorbato

Los adsorbatos se consideran de naturaleza muy diversa, de acuerdo a la bibliografía revisada se puede citar materia orgánica, que cuando se encuentra en baja concentración se dificulta su eliminación, sustancias coloreadas, compuestos fenólicos y metales, los mismos que suponen un riesgo para el medio ambiente (Driss Alami 2010).

2.2.2 MECANISMOS DE BIOSORCIÓN

Los mecanismos de la biosorción son muy variados y dependen en cada caso del metal y del material sorbente a utilizar (Boada Sánchez 2015). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, este último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continúa hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al sólido (a una concentración final o en el equilibrio) (Muñoz Torres 2007).

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. Cuando los biosorbentes son de origen orgánico, la extracción de metales se atribuye a los grupos amino y fosfatos en los ácidos nucleicos; grupos amino, amido 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 (Boada Sánchez 2015).

Debido a la compleja estructura de estos materiales se cree que probablemente varios mecanismos actúen simultáneamente en el proceso de sorción. Sin embargo, los más importantes son:



- Adsorción Física o Fisisorción: La unión entre la superficie del sorbente y el metal se produce por fuerzas de atracción electrostática o de Van der Waals.
- Adsorción Química o Quimisorción: Se produce debido a fuerzas mucho más fuertes, tales como las que producen enlaces químicos covalentes (Andrade Rivera 2015).
- Intercambio Iónico: Gran parte de los sorbentes contienen sales en sus estructuras; estos cationes pueden ser intercambiados con los iones metálicos y quedar unidos al material.

2.2.3 FACTORES QUE AFECTAN EL PROCESO DE BIOSORCIÓN

Los procesos de adsorción en fase gas han sido ampliamente estudiados y descritos en bibliografía. Sin embargo, el grado de conocimiento sobre la adsorción líquido-sólido es mucho menor. En este tipo de adsorción no sólo se producen interacciones adsorbato-adsorbente, sino que también se dan interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbente-disolvente.

Los factores que afectan el proceso de adsorción son los siguientes:

2.2.3.1 pH

El pH es uno de los factores más importantes en el proceso de biosorción. Dentro de esta investigación, al tratarse de metales pesados es necesario citar que son sustancias electropositivas, ya que ceden cargas positivas a la superficie del sorbente, el cual va aumentando el número de cargas negativas para lograr la adsorción, lo cual se facilita en soluciones ácidas (Morales & Ruiz 2008).

Existen tres maneras básicas en las que este parámetro influye en la capacidad de adsorción: el primero es en el estado de los sitios activos de la biomasa que varía con el pH del medio, haciéndolos más o menos disponibles para el enlace con los compuestos en disolución; el segundo, los valores de pH extremos pueden dañar la estructura del material, por último, es fundamental la especiación y solubilidad del metal en disolución, debido a que cada metal presenta un comportamiento diferente en cuanto al pH en el que se precipita y se convierte en otro compuesto (Carro 2012).

Un cambio en el pH de la disolución cambia el estado de estos grupos y modifica la interacción con los contaminantes. Así, a pH bajos la superficie del material puede cargarse positivamente inhibiendo la aproximación de los cationes metálicos u otros contaminantes cargados positivamente; por el contrario, valores de pH muy altos suelen dar problemas de precipitación del metal. Por lo tanto, de forma general, pH entre 4-7 suelen ser los óptimos para llevar a cabo el proceso de adsorción (Wase & Forster 1997).

2.2.3.2 Concentración del Metal

Para determinar la efectividad del material sorbente se debe conocer cuál es la cantidad o capacidad máxima del metal que este puede adsorber. Los materiales biosorbentes establecen diferentes equilibrios de remoción cuando se ponen en contacto con concentraciones distintas de metal. Estos equilibrios dependen de las condiciones en las cuales se lleva a cabo los experimentos y son diferentes para cada temperatura, siendo equilibrios isotérmicos (Hidalgo Vazquez 2010).



2.2.3.3 Tiempo de Contacto

En todo estudio de bioadsorción es necesario conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el material sorbente. Este tiempo en donde se completa el proceso de adsorción es determinante para desarrollar los demás estudios y optimizar el proceso, además del interés en sí mismo de la cinética del proceso de remoción (Carro 2012). La reacción de bioadsorción de metales pesados normalmente se completa en un intervalo de tiempo reducido, alcanzándose el equilibrio en pocas horas (Izquierdo 2010).

El tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis de adsorbente.

2.2.3.4 Temperatura

Este parámetro puede afectar directamente a la interacción entre soluto y adsorbente, sin embargo, en un rango limitado de temperaturas la adsorción puede mantenerse constante. Este hecho indica que, en parte, la eliminación de un compuesto puede estar gobernado por un mecanismo de intercambio iónico, ya que este proceso no se ve afectado por la temperatura (Carro 2012).

El efecto de la temperatura para cada clase de sitio activo puede ser diferente y contribuir de forma distinta a la unión del metal, no obstante, de forma general, se ha demostrado que la influencia de la temperatura en la capacidad de adsorción es baja y el proceso apenas varía al modificar este parámetro (Izquierdo 2010). El estudio de la temperatura se lleva a cabo a través de las isotermas de adsorción.

2.3 RESIDUOS AGRÍCOLAS

Los residuos agrícolas provienen, en general, de los cultivos leñosos o herbáceos, que se caracterizan por una marcada estacionalidad, tanto por razón del momento de su producción como por necesidad de retirarlos del campo en el menor tiempo posible para no interferir en otras tareas agrícolas y evitar la propagación de plagas e incendios (Dionisio Ruiz 2012). Los desechos agrícolas pueden usarse como material biosorbente, si estos requieren muy poco procesamiento y se encuentran disponibles localmente en grandes cantidades, por lo que se consideran de bajo costo (Yargic et al. 2015).

El costo es un parámetro importante para comparar los materiales adsorbentes. Sin embargo, en las investigaciones no siempre se detalla el gasto que implica el respectivo tratamiento, debido a que varía por los diferentes tipos de biosorbentes usados, el proceso requerido y la disponibilidad del recurso. Sin embargo, gran parte de los residuos agrícolas son una alternativa económica y ecológicamente rentable, ya que se presentan de manera abundante en la naturaleza, son renovables, no tóxicos, de bajo costo y reutilizables. La biosorción es una tecnología que indica una ventaja en cuanto a precio, ante la fuerte penetración del gran mercado de metales pesados e industrias contaminantes (Yargic et al. 2015).

2.3.1 BAGAJO DE CAÑA DE AZÚCAR



El bagazo de caña de azúcar es el residuo que se obtiene después de la extracción del jugo de caña por cualquier medio, molino o prensa. Este subproducto en las centrales azucareras representa aproximadamente entre el 25 y 40% del total de materia procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia en la extracción del jugo (Pozo Gacia 2011).

En el Ecuador para el año 2016, se cosecharon 72.424 hectáreas de caña de azúcar (Castillo 2016). El bagazo es uno de los residuos agrícolas más abundantes con una población anual estimada en 158.000 toneladas, obtenidas de 6 ingenios azucareros presentes en el país. (Pozo Gacia 2011), además, es importante destacar que este desecho tiene en su composición alrededor de un 20% de lignina y un 80% entre celulosa y hemicelulosa.

2.3.2 CÁSCARA DE CACAO

En el año 2011, dentro de nuestro país la superficie cosechada de cacao fue de 399.467 hectáreas. Al procesar este producto, los desechos generados están principalmente constituidos por la cáscara, provocando serios problemas ambientales, debido a que se disponen en los terrenos aledaños a los cacaoteros, lo que da lugar a la aparición de olores fétidos y al deterioro del paisaje, así como también a problemas de contaminación de suelos y cuerpos de agua cercanos (Franco Castillo et al. 2010).

En el caso del café y cacao sólo se aprovecha económicamente el grano que corresponde alrededor de un 10% del peso del fruto fresco (Abarca et al. 2010), por lo que un 90% es considerado como residuo. La cáscara de cacao ha sido identificada con un enfoque muy prometedor para eliminar los metales pesados en condiciones ácidas (Meunier et al. 2003).

2.3.3 RESIDUOS AGRÍCOLAS USADOS EN LA REMOCIÓN DE Cu (II)

En la *Tabla 2*, de acuerdo a la bibliografía revisada, se presenta los diferentes materiales biosorbentes usados para remover Cu (II) y sus respectivos resultados en cuanto a capacidad de adsorción.

Tabla 2: Residuos Agro – Industriales usados en la biosorción de Cu (II).

BIOMASA	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN mg/g	REFERENCIA
Cáscara de almendra	9,44	(Calero et al. 2011)
Semilla de durazno Hueso de aceituna Serrín de pino	10-15	(Hansen et al. 2010)
Cáscara de castaña	12,56	(Yao et al. 2010)
Paja de cebada modificada	31,17	(Pehlivan et al. 2012)
Cáscara de naranja tratada	36,10	(Villanueva 2007)
Cáscara de limón tratada	47,04	(Villanueva 2007)

**Rosa *bourbonia* pretratada**

63,04

(Manzoor et al. 2013)

2.4 CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE

2.4.1 CARACTERÍSTICAS DEL ADSORBENTE

El tamaño de partícula del biosorbente es uno de los parámetros que más influencia tiene sobre la remoción de metales pesados por medio de la biosorción. La tendencia descrita en la literatura es que la capacidad y eficiencia de remoción aumentan al disminuir el tamaño de partícula (Aranda García 2010).

Asimismo, la concentración del adsorbente es fundamental a la hora de diseñar un proceso de adsorción y de interpretar los resultados que de él se derivan.

2.4.2 PUNTO DE CARGA CERO

El punto de carga cero (PZC), se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, que el número de sitios positivos y negativos es igual. Se considera un punto de equilibrio de cargas, valores superiores a este producen una superficie negativa y mientras que un pH menor generará una superficie positiva.

Así pues, la determinación del punto de carga cero permite establecer dicha distribución de cargas global sobre la superficie de los biosorbentes (bagazo de caña de azúcar y cascara de cacao) y con ello su capacidad particular para retener contaminantes iónicos. Además, el punto de carga cero señala el intervalo más adecuado del valor de pH para alcanzar la remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano 2013).

2.4.3 DETERMINACIÓN DE GRUPOS ÁCIDOS Y BÁSICOS – MÉTODO DE BOEHM

La denominada "titulación de Boehm" es un método químico para identificar grupos ácidos y básicos presentes en una muestra (Bermejo Campos 2016), funciona bajo el principio de que los grupos de oxígeno en las superficies pueden ser neutralizadas por bases o ácidos de diferentes fortalezas, respectivamente.

El hidróxido de sodio (NaOH) es la base más fuerte que generalmente se utiliza, y se supone que neutraliza todos los grupos ácidos (incluyendo fenoles y ácidos carboxílicos), mientras que el carbonato de sodio (Na_2CO_3) neutraliza los grupos lactónicos. Sin embargo, el ácido clorhídrico (HCl) es empleado para neutralizar todo tipo de bases (Goertzen et al. 2009).

Es una técnica de titulación volumétrica que propone neutralizar los distintos grupos oxigenados basados en su fuerza ácida (Maldonado Hódar et al. 2011).

2.4.4 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES – ESPECTRO FT – IR

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR se pasa a través de una muestra. Algo de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y algo de él se pasa a través (transmitido). El



espectro que resulta, representa la absorción y la transmisión molecular, creando una huella digital molecular de la muestra.

La técnica FT-IR es aplicada para identificar algunos grupos funcionales característicos de distintos tipos de materiales, lo que permite conocer la estructura química del adsorbente y que resulta de especial importancia para comprender el proceso de adsorción de los iones metálicos.

La determinación de grupos funcionales presentes en los biosorbentes, se realiza mediante el equipo espectrofotómetro infrarrojo. Donde se obtienen los espectros utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada ATR, con un cristal de ZnSe y 32 barridos en el rango de 4000 a 600 cm^{-1} (Vera et al. 2016).

2.5 PROCESO DE BIOSORCIÓN – TANQUE AGITADO – BATCH

El proceso que se plantea para este estudio, es conocido como Tanque Agitado o Contacto Discontinuo. La biosorción es un proceso de contacto sólido-líquido, que implica ciclos de sorción y desorción del metal. El contacto apropiado que debe existir entre la solución y la fase sólida va a ser llevado a cabo a través de un proceso de tanque agitado.

El biosorbente granulado entra en contacto con la disolución que contiene el metal dentro de un tanque, manteniéndolo en suspensión a través de agitación, en un grado tal que asegure la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida (García Ríos 2008). En este caso, se puede trabajar en tanques que contienen la disolución a tratar y el adsorbente a la temperatura deseada.

Cuando el metal es retenido por el biosorbente (bagazo de caña de azúcar y cascara de cacao), ha de ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido. El proceso de separación sólido-líquido da como resultado un agua clara purificada y la recuperación del biosorbente sólido cargado de metal, el mismo que puede ser regenerado mediante una serie de operaciones de desorción o bien incinerado o apropiadamente depositado, dependiendo de ciertos factores como el coste del propio biosorbente, de las operaciones de desorción, el valor económico del metal recuperado y su toxicidad, etc. (García Ríos 2008).

De manera general, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración de equilibrio del metal en disolución a temperatura constante. La expresión resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción. Cuando se realiza un experimento de sorción siguiendo esta metodología se calcula, a partir de los datos experimentales, la isoterma de adsorción correspondiente y se comprueba si dichos datos experimentales siguen algún modelo teórico de isoterma (García Ríos 2008).

- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica es una herramienta que se usa para determinar la concentración de un elemento metálico presente en una muestra. Se basa en la ley general: «*cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda*» (Jaramillo Sanchez & Vera Barros 2012).

Esta técnica tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles



energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores (Rocha Castro 2000).

2.5.1 ESTUDIO DE EQUILIBRIO

El estudio de equilibrio en el proceso de adsorción, permite una interpretación física y sencilla de cómo se producen las interrelaciones entre una sustancia adsorbida y una fase que adsorbe.

La capacidad de biosorción está definida en base a las isotermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de dependencia a una temperatura constante, de la cantidad del elemento adsorbido por peso unitario del adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbente en equilibrio (Jaramillo Sanchez & Vera Barros 2012).

$$q_t = \frac{(C_i - C_e) \times Vol}{m}$$

q_t = Tasa de biosorción del metal por gramo de biosorbente a un tiempo cualquiera (mg/g).

C_i = Concentración inicial del metal en solución (mg/L).

C_e = Concentración final del metal en solución (mg/L).

Vol = Volumen de la solución (L).

m = Masa del biosorbente agregada (g).

2.5.2 ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético nos ayuda a conocer la evolución del proceso de adsorción en función del tiempo (Driss Alami 2010). Para representar los modelos cinéticos de adsorción se emplean dos criterios: la concentración de la solución o la carga en el adsorbente, generalmente, los modelos de Lagergren de pseudo primer orden, Ho de pseudo segundo orden y Elovich han sido comúnmente usados como modelos simplificados para la cinética del proceso (Figuroa et al. 2015). Según la investigación se desarrolle, se determinará el modelo a emplear.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 PREPARACIÓN DEL BIOSORBENTE

PROCEDIMIENTO

Una vez que se consiguió los residuos orgánicos (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao), se procedió a lavarlos con agua destilada, para luego dejar secar al sol por 6 días. Pasado este tiempo, se debe triturar los biosorbentes en un molino y tamizar los residuos resultantes.

Para el proceso de tamizado se utilizó un tamiz de 20 mesh de la serie Taylor de 0,031 pulgadas y 40 mesh de 0,01653 pulgadas, en donde se clasificó los residuos en tres diámetros diferentes, como se observa en la *Figura 1*. Por lo tanto, se obtuvo partículas mayores a 0,031 plg, partículas entre 0,031 y 0,01653 plg, y menores a 0,01653 plg, estas últimas son usadas para todas las pruebas realizadas dentro de esta investigación.



Figura 1. Biosorbentes tamizados (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao)

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE

3.2.1 COMPOSICIÓN DE LOS BIOSORBENTES

Los residuos agrícolas forestales y agroindustriales son considerados como biomasa lignocelulósica, es decir que se encuentran constituidos principalmente por cierta cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina. A través de revisión bibliográfica se ha podido conseguir una estimación de estos parámetros.

El bagazo de caña de azúcar es un material lignocelulósico, formado por 25 – 45% de celulosa, 25 – 50% de hemicelulosa y 10 – 30% de lignina aproximadamente, estos componentes



pueden variar para diferentes partes y especies de la planta (Antolín & Oliva 2003). Autores como (Domínguez et al. 2012), afirman que el porcentaje de celulosa y lignina para una muestra de bagazo de caña sin pretratamiento es de 53,73 y 26,37% respectivamente. Sin embargo, (Cataño Rueda 2009) indica que la composición química de este biosorbente depende de la variedad y edad de la caña, presentando contenidos de celulosa entre 40 – 80%, hemicelulosa entre el 25 – 45% y lignina entre el 5 – 25%.

El procesamiento del cacao genera una gran cantidad de residuos que se descartada como desechos, por esta condición la cáscara de cacao se considera como biomasa, constituida por fibras lignocelulósicas que contienen 35,4% de celulosa, 37% de hemicelulosa y 14,7% de lignina (Daud et al. 2013). Otras investigaciones establecen que la cascarilla de cacao contiene más del 45% de fibra dietaria, es decir, 20% de celulosa, 12% de hemicelulosa y 12% de ácidos galacturónicos (Abarca 2010). Además, (Baena & Garcia Cardona 2012) dentro de su estudio indican que la cascarilla de cacao posee 17,39% de celulosa, 6,38% de hemicelulosa y 32,4 % de lignina.

3.2.2 PUNTO DE CARGA CERO

Esta prueba se aplicó a cada biosorbente (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao), la cual permite calcular el punto de carga cero (PZC), es decir, el pH en el cual la concentración de grupos funcionales disociados con carga positiva y carga negativa se iguala (Amaringo Villa & Hormaza Anaguano 2013).

PROCEDIMIENTO

Para iniciar la prueba primero se debe colocar en seis erlenmeyers de 250 mL, un volumen de 50 mL de agua destilada, ver *Figura 2a*. Luego se regulan los valores de pH para cada Erlenmeyer con HCl a 0,5N o con NaOH a 0,5N respectivamente, para obtener los siguientes valores de pH 2, 4, 6, 7, 8 y 10, como indica la *Figura 2b*. A continuación se pesó y se añadió 0,5 gramos de biosorbente en cada uno de estos, *Figura 2c*.

Finalmente, se colocó los erlenmeyer en el equipo Shaker para agitarlos durante 24 horas continuas a 150 rpm a temperatura ambiente (25°C) temperatura del equipo, como en la *Figura 2d*. Transcurridas las 24 horas de agitación de las muestras, se procedió a filtrarlas, recolectando la disolución en un vaso de precipitación, posteriormente se midió el pH de cada una de las muestras, ver *Figura 2e*.

Para encontrar el punto de carga cero se graficaron los valores obtenidos de pH inicial vs. pH final, el PZC corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.



Figura 2. Proceso para determinar el punto de carga cero

3.2.3 DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS

El método de Boehm fue empleado para este experimento, es una titulación continua que consiste en añadir sucesivamente pequeñas cantidades de un agente titulante a una disolución de la muestra en estudio, registrándose los valores de pH en función del volumen de titulante añadido (Goertzen et al. 2009). Este método origina curvas de titulación con numerosos puntos que deben ser analizados.

PROCEDIMIENTO

Primero se debe pesar 1 gramo de cada biosorbente (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao) por duplicado, ver *Figura 3a*. Luego en cada erlenmeyer de 250 mL se debe colocar un volumen de 50 mL de HCl a 0,5N y NaOH a 0,5N respectivamente, y añadir el biosorbente correspondiente, como indica la *Figura 3b*.

Se dejó reposar las muestras tapadas durante un periodo de 5 días a temperatura ambiente y se agito manualmente 2 veces por día, *Figura 3c* y *3d*. Transcurrido este tiempo, como se observa en la *Figura 3e*, se filtró las muestras y se tomó de cada una de ellas un volumen de 10 mL para ser tituladas.

En la titulación se usó soluciones de HCl a 0,1N y NaOH a 0,1N según requiera la muestra de estudio, ver *Figura 3f*. El total de sitios ácidos, se neutraliza empleando NaOH y los sitios básicos se neutralizan con HCl, *Figura 3g*. Finalmente se midió el pH constantemente durante el proceso, como se indica en la *Figura 3h*.

Para calcular el valor de los grupos ácidos y básicos totales de cada biosorbente, se aplica la siguiente fórmula:

$$n_{CSF} = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V_a} \quad \text{ó} \quad n_{CSF} = [B]V_B - [NaOH]V_{NaOH} \frac{V_B}{V_a}$$

n_{CSF} = Cantidad de grupos ácidos o básicos ($\mu\text{mol/g}$).

B = Concentración de la base colocada inicialmente (N).

V_B = Volumen inicial de la base colocado en el erlenmeyer (mL).

HCl = Concentración del ácido usado en la titulación (N).

V_{HCl} = Volumen equivalente del ácido usado en la titulación (mL).

V_a = Volumen de la alícuota tomado para la titulación (mL).



Figura 3. Proceso para determinar los sitios ácidos y básicos

3.2.4 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente se logró establecer a través del método de la probeta, para lo cual se utilizó una probeta seca y limpia. La técnica consistió en adicionar una masa del material biosorbente (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao) anteriormente pesado, dentro de



la probeta hasta un volumen determinado, y por la relación masa del biosorbente por unidad de volumen que ocupa se obtiene la densidad del sólido (Martínez Nodal et al. 2014).

$$D_a = \frac{\text{masa del biosorbente}}{\text{volumen}} = \frac{g}{mL}$$

3.2.5 DENSIDAD REAL

Para determinar la densidad real de cada uno de los biosorbentes (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao) se aplicó el método picnométrico, empleando para dicha técnica un picnómetro de 25 mL (Martínez Nodal et al. 2014).

PROCEDIMIENTO

Inicialmente se debe pesar el picnómetro vacío, en la balanza analítica. (Pp)

Añadir agua destilada en el picnómetro hasta el nivel de enrase y pesar. ($Pp + a$)

Luego en un crisol de debe pesar cierta cantidad de biosorbente.

Introducir el biosorbente dentro del picnómetro vacío y pesar. ($Pp + m$)

Adicionar el solvente (agua destilada), hasta el nivel de enrase y pesar. ($Pp + m + a$)

$$D_r = \frac{(Pp + m) - Pp}{(Pp + a) + (Pp + m) - Pp - (Pp + m + a)} = \frac{g}{mL}$$

3.2.6 POROSIDAD

La porosidad (n) es una medida de espacios vacíos en un material, una vez determinadas la densidad real y la densidad aparente de los diferentes biosorbentes (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao), el cálculo de la porosidad es muy sencillo y se lleva a cabo utilizando la ecuación:

$$n = \frac{D_r - D_a}{D_r}$$

3.2.7 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

Mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja se caracteriza los grupos funcionales presentes en la cáscara de cacao con los que interactúa el ión metálico Cu (II). En la *Figura 4*, se muestra el equipo usado en esta investigación.

PROCEDIMIENTO

El equipo funciona con una pequeña muestra que es colocada en un ATR (accesorio de reflectancia total atenuado) que posee un cristal de ZnSe, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} .

La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra, esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.



Figura 4. Equipo de Espectroscopia de Infrarrojo

3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

3.3.1 REACTIVOS

- Sal de Cobre: para la preparación de las disoluciones de cobre se ha utilizado sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) de grado analítico, suministrado por Fisher Scientific. El pH original de la solución varía de 2,8 – 3, para el rango de concentración empleada en esta investigación de 25 – 300 mg/L de Cu (II).
- Modificadores de pH: para el ajuste de pH se han empleado disoluciones 0,5 N de hidróxido sódico (NaOH) y de ácido clorhídrico (HCl).
- Biosorbentes: Bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao, con un diámetro de partícula $<0,0165$ μg .

3.3.2 PROCEDIMIENTO GENERAL

Dentro de cada erlenmeyer se introducen 100 mL de disolución de cobre de concentración conocida y una cantidad determinada de biosorbente, como se observa en la *Figura 5d*. Luego son colocados en el equipo Agitador – Shaker de marca Thermo Scientific-MaxQ4000, a 150 r.p.m., lo que favorece el contacto entre el sólido sorbente y el catión durante el tiempo necesario para que finalice el procedimiento. La temperatura se mantiene constante, ver *Figura 5e*.

Todas las medidas del pH se han realizado con un pH metro de marca HANNA Instruments/HI 2221. Una vez transcurrido el tiempo de operación, *Figura 5f*, se ha extraído del reactor las muestras para ser filtradas con ayuda del papel filtro y los embudos, dentro de los colectores plásticos esterilizados que deben estar adecuadamente etiquetados y la disolución resultante se analiza, como indica la *Figura 5g*.

A continuación, se determina la concentración de metal residual mediante el equipo espectrofotómetro de absorción atómica de marca Perkin Elmer-A Analyst 100, ver *Figura 5h*. Todos los ensayos se han realizado por duplicado, tomándose los valores promedios para reportar.

El porcentaje de remoción se calcula mediante la fórmula:

$$\% \text{ Remoción} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$$

C_i = Concentración inicial de la especie metálica (mg/L).

C_e = Concentración final de la especie metálica (mg/L).



Figura 5. Procedimiento general para los experimentos de adsorción

3.3.3 PRUEBA 1: EVALUACIÓN DEL MEJOR BIOSORBENTE

Para evaluar el rendimiento de los biosorbentes (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao), se usa una solución de 50 mg/L de Cu (II), a esta solución original, con la ayuda del NaOH al 0,5 N y el pH metro, se le ajusta gota a gota, el pH a 4, ver *Figura 5c*. Finalmente, como se observa en la *Figura 5a* y *5b*, se añade 5 g/L de cada biosorbente y las muestras son sometidas al procedimiento general.



De acuerdo a varias investigaciones revisadas, la mayor remoción de Cu (II) ocurre en el rango de pH 4 – 6. En el trabajo “Bioadsorción de cobre utilizando lodo anaerobio acidogénico”, se usó un pH de 4,5 (Certucha et al. 2010), así como (Karthikeyan et al. 2007) afirma que a pH de 5,5 las algas marinas remueven mayor porcentaje de Cu (II); por lo que el valor de 4 se ha empleado a lo largo de este estudio.

3.3.4 PRUEBA 2: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH

Para analizar el efecto del pH se seleccionó una solución con concentración inicial de Cu (II) de 50 mg/L, la solución original fue regulada el pH para alcanzar valores de 2, 4, 6 y 8. Por último, se debe colocar 5 g/L del biosorbente cáscara de cacao y seguir el procedimiento general.

Además, 4 ensayos que constan solo de la solución original modificada el pH, se mandaron a examinar para tener el valor de la concentración inicial.

3.3.5 PRUEBA 3: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL

Para determinar el efecto que tiene la concentración del metal dentro de la biosorción, para este estudio se ha considerado emplear tres soluciones a diferentes concentraciones: 25 – 100 – 300 mg/L de Cu (II). Todas estas fueron modificadas a pH 4, para añadir 5 g/L de cáscara de cacao y continuar con el proceso general.

En esta investigación se analizó la concentración máxima de 300 mg/L de Cu (II), debido a que (Pesántez 2014) en su estudio indica que aguas residuales de las empresas mineras en la provincia del Azuay contienen aproximadamente 200 a 400 mg/L de cobre, antes de ser sometidas a cualquier tratamiento.

3.3.6 PRUEBA 4: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE

Esta prueba se llevó a cabo en dos partes. Para el primer estudio se considera usar una solución de 25 mg/L de Cu (II) a pH 4, para analizar el efecto que tiene la variación de la concentración del biosorbente se añade 3 – 10 – 15 – 20 g/L de cáscara de cacao en cada erlenmeyer y continuar con el procedimiento general.

En el segundo estudio se emplea una solución concentrada de 300 mg/L de Cu (II), de igual forma a pH 4, pero variando la concentración del biosorbente con 10 – 30 – 50 g/L de cáscara de cacao para seguir con el proceso general.

3.3.7 PRUEBA 5: EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

Para determinar el efecto que tiene el tiempo en la capacidad de remoción de la cáscara de cacao, se llevó a cabo experimentos variando el tiempo de contacto, con intervalos de 5 – 10 – 20 – 30 – 50 – 180 minutos.

Para este experimento se usa una solución concentrada de 25 mg/L de Cu (II), modificada a pH 4 y con 10 g/L de cáscara de cacao. Ubicar cada erlenmeyer en el equipo Agitador – Shaker a 150 rpm, variando el tiempo de contacto, con los intervalos establecidos anteriormente, a temperatura de 30°C.



3.3.8 PRUEBA 6: EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para evaluar el efecto que tiene la temperatura en la capacidad de remoción de la cáscara de cacao, se llevó a cabo experimentos variando este parámetro entre 30 – 35 – 40 – 45°C.

Dentro de esta prueba se emplea una solución concentrada de 25 mg/L de Cu (II), a pH 4 y con 10 g/L del biosorbente cáscara de cacao. Ubicar cada erlenmeyer en el equipo Agitador – Shaker a 150 rpm, variando la temperatura con los intervalos establecidos anteriormente, durante 60 minutos.

3.4 ESTUDIO DE EQUILIBRIO

3.4.1 MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR

La isoterma de adsorción de Langmuir ha sido ampliamente usada en sistemas de tipo sólido – líquido, sólido – vapor, sólido – gas, líquido – vapor y líquido – líquido. Langmuir estableció tres postulados para describir la adsorción:

- La formación de una monocapa de moléculas adsorbidas.
- Todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados.
- No hay interacción entre moléculas adsorbidas.

El modelo isotérmico de Langmuir, es representativo de la biosorción en monocapa que ocurre en una superficie energéticamente uniforme sobre la que moléculas adsorbidas no son interactivas. En consecuencia, el equilibrio se alcanza una vez que el monocapa está completamente saturado (Alomá et al. 2013).

La adsorción no se manifiesta de forma aislada, ya que de forma simultánea ocurre el proceso inverso, en que el adsorbato retorna hacia la fase volumétrica (Sandoval Ibarra et al. 2015).

La isoterma de Langmuir puede ser representada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{k_{ads} \cdot q_{max} \cdot C_e}$$

q_t = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g).

q_{max} = Máxima capacidad de sorción (mg/g).

k_{ads} = Constante de Langmuir que representa la afinidad entre sorbato – sorbente (L/mg).

C_e = Concentración final de la solución (mg/L).

3.4.2 MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH

La relación que establece Freundlich resulta una ecuación empírica, en la que se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de



adsorción de energías características. Además, en esta isoterma no hay un recubrimiento límite ni se propone una adsorción mono – molecular, sino multi – molecular (Lazo et al. 2008).

La isoterma de Freundlich indica una capacidad de absorción limitada del adsorbente y por lo tanto sólo puede aplicarse razonablemente a rangos de concentración bajos a intermedios. Sin embargo, es más fácil de manejar matemáticamente con cálculos más complejos (por ejemplo, en la modelización del comportamiento dinámico de columnas) donde aparece frecuentemente. Puede ser expresada mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = k_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Este modelo puede linealizarse en la siguiente ecuación:

$$\log q_t = \log k_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e$$

q_t = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g).

k_F = Constante de Freundlich que representa la capacidad de adsorción (L/mg).

n = Constante de Freundlich que representa la intensidad de la biosorción.

C_e = Concentración final de la solución (mg/L).

3.5 ESTUDIO CINÉTICO

3.5.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – PRIMER ORDEN

El modelo cinético de Pseudo – Primer Orden de Lagergren fue el primer modelo experimental usado para determinar la capacidad de adsorción (Moreno Piraján et al. 2011). La ecuación de Lagergren se basa en la capacidad de adsorción del sólido, donde a cada especie química presente en la disolución se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente (Pinzón Bedoya & Vera Villamizar 2009).

Se formula a partir de la ecuación:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$$

Este modelo puede linealizarse en la siguiente ecuación:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$$

q_t = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g).

q_e = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente en el equilibrio (mg/g).

k_1 = Constante cinética de primer orden (min^{-1}).

t = Tiempo de agitación (min).



3.5.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – SEGUNDO ORDEN

Este modelo fue desarrollado y dado a conocer por (Ho & Mckay 1999). En donde se explica que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa. A partir de esta fecha, muchas investigaciones han reportado un mejor ajuste de los datos experimentales obtenidos a este modelo, con coeficientes de correlación superiores a los de los otros modelos citados (Pinzón Bedoya & Vera Villamizar 2009).

Se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

Donde: $h = k_2 \cdot q_e^2$

Remplazando:

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

q_t = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g).

q_e = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente en el equilibrio (mg/g).

k_2 = Constante cinética de segundo orden ($g/mg.min$).

h = Velocidad inicial de adsorción ($mg/g.min$).

t = Tiempo de agitación (min).

3.5.3 MODELO CINÉTICO DE ELOVICH

El modelo de Elovich fue inicialmente diseñado para describir la cinética de la quimisorción de fases sobre superficies sólidas, y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea. (Pinzón Bedoya & Vera Villamizar 2009).

Se representa por la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

q_t = Cantidad de ion metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g).

α = Velocidad inicial de adsorción ($mg/g.min$).

β = Se relaciona con la superficie cubierta y la energía de activación por quimisorción (mg/g).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL BIOSORBENTE

4.1.1 PUNTO DE CARGA CERO

En la *Tabla 3*, se ubica los resultados obtenidos al aplicar la metodología, para encontrar el punto de carga cero de los biosorbentes (bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao).

Tabla 3: Resultados del método (PZC).

BIOSORBENTE	pH INICIAL	pH FINAL
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	2,90	5,82
	4,58	6,38
	6,26	6,26
	7,40	6,36
	8,38	6,15
	10,08	6,36
CÁSCARA DE CACAO	2,06	4,47
	4,30	7,23
	6,71	7,06
	7,64	7,26
	8,43	7,24
	10,27	7,41

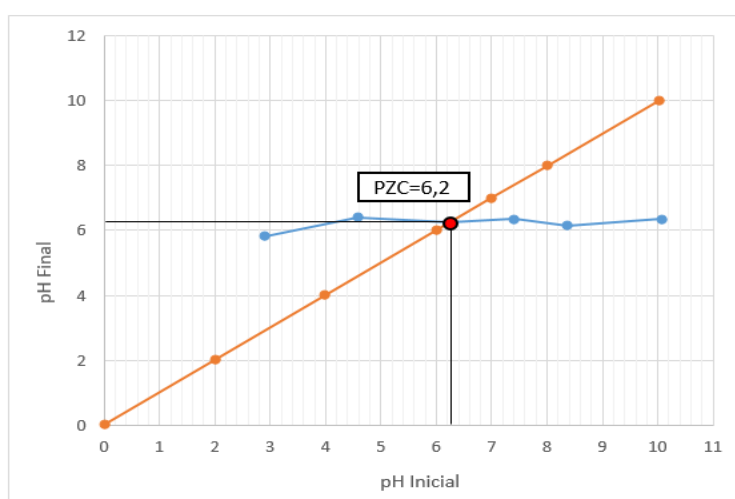


Figura 6. Punto de Carga Zero del bagazo de caña de azúcar

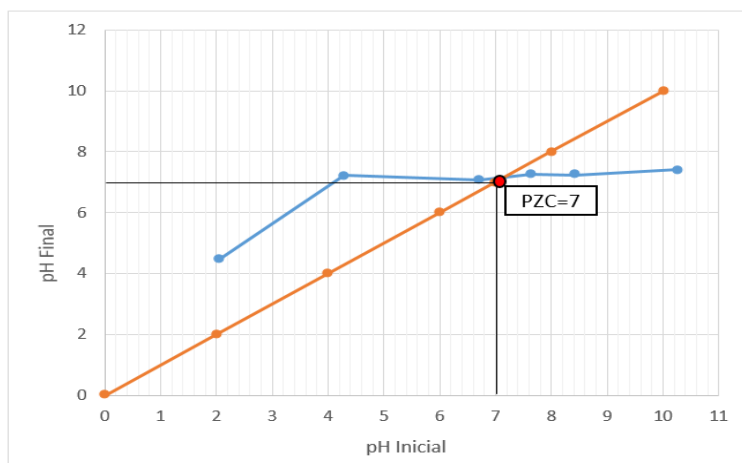


Figura 7. Punto de Carga Zero de la cáscara de cacao

Como se indica en la *Figura 6*, el punto de carga cero que se obtuvo para el bagazo de caña de azúcar es a pH 6,2, afirmando que este biosorbente posee un carácter ácido. Mientras que en la *Figura 7*, el punto de carga cero de la cáscara de cacao se determinó a pH 7 lo que demuestra entonces el carácter neutro de este.

En otros estudios se reportaron valores similares para el bagazo de caña de azúcar, estableciendo este valor del pH en el punto de ruptura o carga cero de 6,11 (Vera et al. 2016). De igual forma, el punto de carga cero para la cáscara de cacao se determina en 7, dentro de la investigación “Adsorción de los iones Cu (II) en solución acuosa sobre carbono activado químicamente preparado y cacao” (Ajifack et al. 2014). Los valores resultantes se encuentran entre los rangos de la bibliografía revisada.

4.1.2 DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS Y BÁSICOS

A través de la titulación se obtiene las propiedades ácido-base de los sólidos biosorbentes, con el objetivo de cuantificar los grupos funcionales presentes e involucrados en la biosorción. La *Figura 8*, representa el volumen equivalente del HCl empleado en la titulación de la muestra de bagazo de caña de azúcar, que se obtiene al graficar el volumen del HCl ocupado vs el pH.

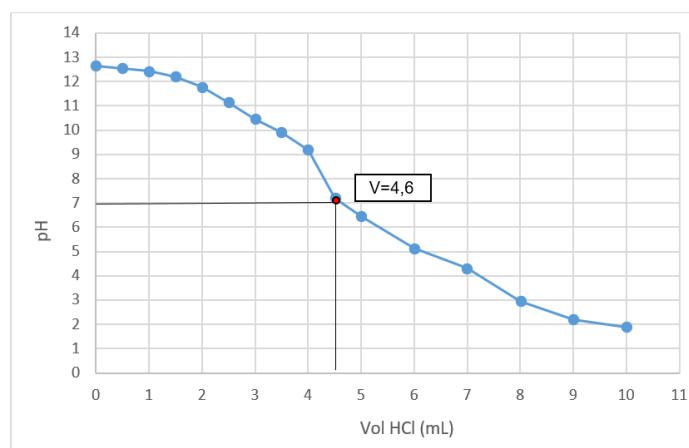


Figura 8. Volumen equivalente del HCl, en la muestra del bagazo de caña de azúcar

En la *Tabla 4*, se observa los parámetros utilizados para el cálculo de los grupos ácidos totales, que se encuentran presentes en el biosorbente bagazo de caña de azúcar.

Tabla 4: *Parámetros para el cálculo de los grupos ácidos totales.*

B	0,1	N
V_B	50	mL
HCl	0,1	N
V_{HCl}	4,6	mL
V_a	10	mL
n_{CSF}	2,70	μmol/g

La Figura 9, indica el volumen equivalente hallado para NaOH que es empleado como agente titulante de la muestra de bagazo de caña de azúcar.

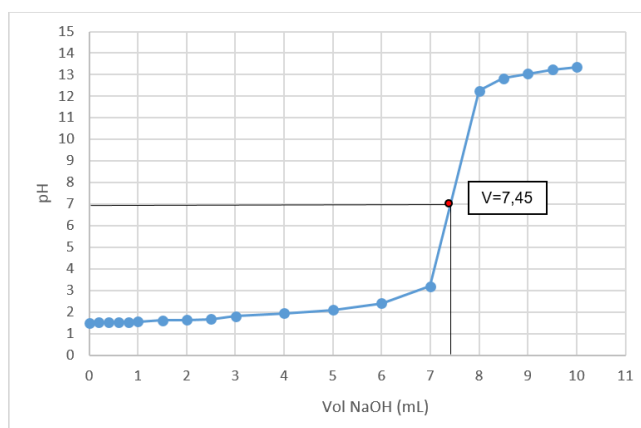


Figura 9. *Volumen equivalente del NaOH, en la muestra del bagazo de caña de azúcar*

Dentro de la *Tabla 5*, de igual manera, se encuentran los parámetros utilizados para calcular el total de grupos básicos presentes en la muestra del bagazo de caña de azúcar.

Tabla 5: *Parámetros para el cálculo de los grupos básicos totales.*

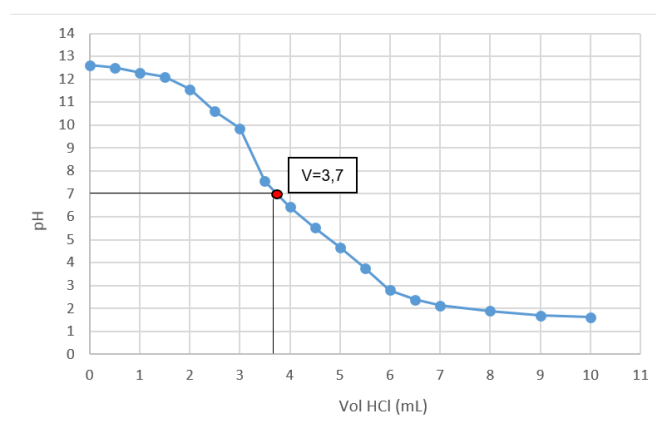
B	0,1	N
V_B	50	mL
NaOH	0,1	N
V_{NaOH}	7,45	mL
V_a	10	mL
n_{CSF}	1,28	μmol/g

Tabla 6: Porcentajes de grupos ácidos y básicos presentes en el bagazo de caña de azúcar.

Grupos	n_{CSF}	%
Ácidos Totales	2,70	68
Básicos Totales	1,28	32

Los porcentajes de los grupos ácidos y básicos que posee el biosorbente se observan en la *Tabla 6*. Como resultado el bagazo de caña de azúcar presenta el 68% de ácidos y 32% de bases, de acuerdo al punto de carga cero a pH 6,2, establecido con anterioridad para este biosorbente, se demuestra su carácter ácido.

En la *Figura 10*, se ubica el volumen equivalente del HCl empleado en la titulación de la muestra de cáscara de cacao.

**Figura 10.** Volumen equivalente del HCl, en la muestra de la cáscara de cacao

Para la cáscara de cacao, la *Tabla 7* indica los parámetros que se utilizan para calcular el total de los grupos ácidos.

Tabla 7: Parámetros para el cálculo de los grupos ácidos totales.

B	0,1	N
V_B	50	mL
HCl	0,1	N
V_{HCl}	3,7	mL
V_a	10	mL
n_{CSF}	3,15	$\mu\text{mol/g}$

En la *Figura 11*, a través de la gráfica se ubica el volumen equivalente para el NaOH que se usa como agente titulante en la muestra de la cáscara de cacao.

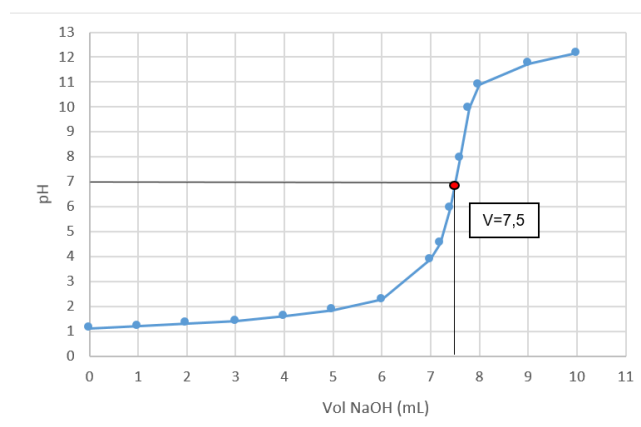


Figura 11. Volumen equivalente del NaOH, en la muestra de la cáscara de cacao

La *Tabla 8*, indica los parámetros que son empleados para el cálculo de los grupos básicos presentes en la cáscara de cacao.

Tabla 8: Parámetros para el cálculo de los grupos básicos totales.

B	0,1	N
V_B	50	mL
NaOH	0,1	N
V_{NaOH}	7.5	mL
V_a	10	mL
n_{CSF}	1,25	$\mu\text{mol/g}$

Tabla 9: Porcentajes de grupos ácidos y básicos presentes en la cáscara de cacao.

Grupos	n_{CSF}	%
Ácidos Totales	3,15	72
Básicos Totales	1,25	28

El punto de carga cero que se estableció para la cáscara de cacao se encuentra a pH 7, sin embargo, el total de grupos ácidos para este biosorbente es mayor a los básicos, lo que indica una tendencia ácida, *Tabla 9*.

4.1.3 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente es una medida del grado de empacamiento de un sólido en el interior de un recipiente. Principalmente cuando se trabaja en continuo, este parámetro es importante, ya que según la densidad del material, una misma cantidad de biosorbente ocupará un mayor o menor volumen en la columna (Ronda Gálvez 2016). Sin embargo, dentro de esta investigación el proceso que se plantea es de Tanque Agitado – Batch o Discontinuo.

En la *Tabla 10*, se muestran los datos necesarios para realizar el cálculo de la densidad aparente.

Tabla 10: Cálculo de la densidad aparente.

BIOSORBENTE	DENSIDAD APARENTE (g/mL)
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	0,065
CÁSCARA DE CACAO	0,333

La densidad aparente para el bagazo de caña de azúcar se calculó en 0,065 g/mL, el mismo valor se puede comparar con la información revisada, según (Roca Alarcón et al. 2006) para el bagazo de caña de azúcar que presenta un diámetro de 0,0248 pulgadas la densidad aparente se reporta en 0,069 g/mL. Lo que permite concluir que la densidad aparente para un diámetro similar, se encuentra entre los rangos establecidos.

La cáscara de cacao presenta una densidad aparente de 0,333 g/mL, este valor se confirmó con el estudio de biosorción de plomo y cadmio en columnas usando cáscara de cacao, del autor (Bermejo Campos 2016), el cual reporta una densidad aparente de 0,36 g/mL.

4.1.4 DENSIDAD REAL

Este factor es importante porque relaciona la masa del biosorbente con el volumen que ocupa. En la *Tabla 11*, se indica cómo se obtuvo los resultados de la densidad real.

Tabla 11: Cálculo de la densidad real.

BIOSORBENTE	DENSIDAD REAL (g/mL)
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	1,123
CÁSCARA DE CACAO	1,074

Para el primer biosorbente, bagazo de caña de azúcar se determinó la densidad real en 1,12 g/mL, este valor se encuentra aproximado a los reportados, según los autores (López Clemente et al. 2015), establecen una densidad real del bagazo de caña en 1,11 g/mL. Además, (Martínez Nodal et al. 2014) definen a este parámetro en 0,1656 g/mL, por este motivo se concluye que los resultados obtenidos son correctos.

Con respecto al segundo biosorbente, la cáscara de cacao posee una densidad de 1,07 g/mL, de acuerdo al estudio realizado por (Romero & Zambrano 2012), en donde se analiza los azúcares en la pulpa de cacao por colorimetría, indican que la densidad de los diferentes tipos de cacao utilizado se encuentran entre 1,028 a 1,068 g/mL.

4.1.5 POROSIDAD

Como se observa en la *Tabla 12*, la porosidad de los biosorbentes se obtuvo mediante la relación de las densidades.

Tabla 12: Calculo de la porosidad.

BIOSORBENTE	DENSIDAD REAL (g/mL)	DENSIDAD APARENTE (g/mL)	POROSIDAD (n)
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	1,123	0,065	0,942
CÁSCARA DE CACAO	1,074	0,333	0,690

Dentro de la caracterización de los biosorbentes la porosidad se pudo obtener gracias a los datos de la densidad aparente y real, para el bagazo de caña de azúcar el valor resultante es de 0,94 y para la cáscara de cacao se establece en 0,690.

4.1.6 IDENTIFICACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES

El análisis por espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas. La aplicación principal de esta metodología es ofrecer información cualitativa acerca de la gran complejidad y heterogeneidad química que presentan el biosorbente estudiado.

La *Figura 12*, representa los espectros de IR obtenidos para la cáscara de cacao, antes y después de la biosorción de Cu (II). La banda inicial sin biosorción se identifica como SR, y expresada como RM se encuentra la que efectuó la remoción.

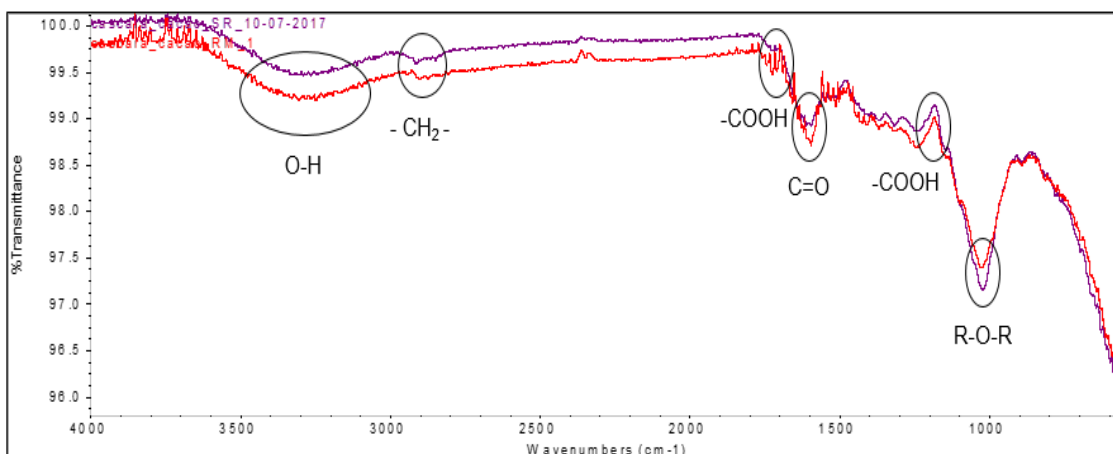


Figura 12. Espectro de IR de la cáscara de cacao natural y después de su uso como biosorbente de cobre

Tabla 13 : Grupos funcionales identificados.

GRUPO FUNCIONAL	NÚMERO DE ONDA (cm-1)
O-H	3500 - 3000
C=O	1620 - 1560
-COOH	1200 - 1120
R-O-R	1110 - 1085

El primer grupo funcional que se observa en la *Tabla 13* corresponde a la región 3500 – 3000 cm^{-1} , esta se debe normalmente a vibraciones por extensión de grupos O-H y N-H (Ronda Gálvez 2016). Sin embargo, dentro de esta región predominan los alcoholes, que son compuestos orgánicos que contienen un grupo hidróxilo (-OH) y que determina las propiedades características de esta familia (Lara et al. 2016).

El cambio que se observa a 2800 cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica y simétrica de C – H, y la vibración simétrica al estiramiento de grupos – CH₂ – en la celulosa. Esto indica variación en las señales del grupo metilo, el pico en 2800 cm^{-1} en la gráfica del proceso de remoción aumenta ligeramente, lo que implica que hay cambios en las propiedades del grupo metilo (Lugo Lugo et al. 2012).

En la longitud de onda 1560 – 1620 cm^{-1} , conocida como la región de doble enlace, los picos se asocian a la vibración por extensión del grupo carbonilo (C=O), así como las uniones C=C y C=N (Ronda Gálvez 2016). El grupo de los carbonilos, consiste en un átomo de carbono unido por un doble enlace a un átomo de oxígeno.

Dentro de la llamada región de huella dactilar, se encuentran dos grupos funcionales presentes en la cáscara de cacao que interactúan con el ión Cu (II). En esta región del espectro, pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan cambios importantes en la distribución de los picos de absorción (Ronda Gálvez 2016).



El primero grupo está comprendido entre la longitud de onda $1200 - 1120 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los ácidos carboxílicos, los mismos que contienen el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), sus estructuras hacen suponer que los ácidos carboxílicos son moléculas polares, y al igual que los alcoholes pueden formar puentes de hidrógeno entre sí y con otros tipos de moléculas. Por último, el segundo grupo se puede diferenciar en la región $1110 - 1085 \text{ cm}^{-1}$, los éteres son el grupo funcional acorde, estos están formulados por dos grupos alquilo enlazados a un átomo de oxígeno (Bermejo Campos 2016).

Además, el pico que se encuentra en 1700 cm^{-1} asignado al grupo ácido carboxílico, se ve considerablemente afectado, aumentando su transmitancia, lo que sugieren que los grupos carboxilo están directamente involucrados en la unión durante la biosorción de Cu (II) (Lugo Lugo et al. 2012).

En general, la presencia de grupos funcionales con oxígeno favorece la biosorción de metales pesados. Éstos pueden ser diferentes según el bioadsorbente, siendo los más comunes los grupos carboxílicos, fenólicos, fosfatos, sulfatos, amino, amida e hidroxilo (Ríos Elizalde 2014).

4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

4.2.1 PRUEBA 1: EVALUACIÓN DEL MEJOR BIOSORBENTE

En la *Tabla 14*, se indica los resultados que se obtuvieron al llevar a cabo la evaluación del mejor biosorbente. En esta tabla se presenta C_f que es la concentración final del metal en la solución, el porcentaje de remoción y q_t que es la capacidad máxima de sorción en un tiempo cualquiera.

Tabla 14: Evaluación del mejor biosorbente.

COD. MUESTRA	RESULTADOS C_f (mg/L)	% REMOCION	q_t (mg/g)
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR	32,3	29,55	2,71
CÁSCARA DE CACAO	5,1	88,26	8,09

En la *Tabla 14*, se observa que el mayor porcentaje de remoción (88,26%) ocurre al emplear la cáscara de cacao, mientras que la capacidad máxima de sorción se establece en 8,09 mgCu(II)/g de biosorbente, por lo que la cáscara de cacao resulta la más óptima y los siguientes experimentos se realizarán con dicho biosorbente.

Además, en la *Figura 13*, se representa los resultados en cuanto a porcentaje de remoción frente a la concentración final obtenida a través del equipo de absorción atómica, siendo evidente el mejor desempeño de la cáscara de cacao vs. el bagazo de caña de azúcar.

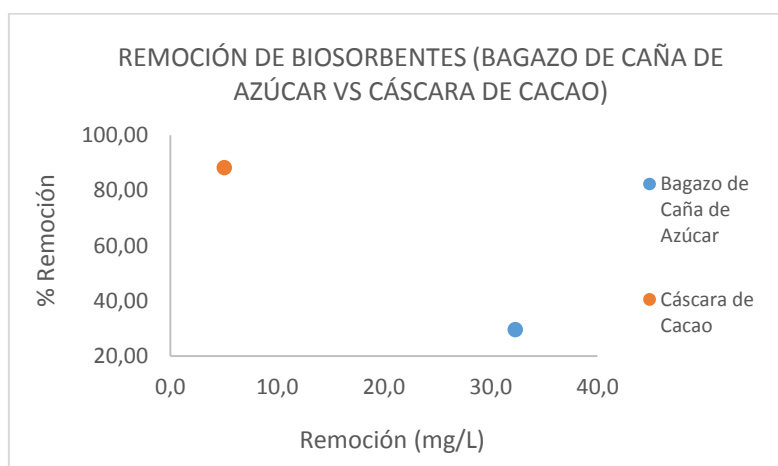


Figura 13. Remoción de Biosorbentes (Bagazo de Caña de Azúcar vs. Cáscara de Cacao)
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 50mg/L de Cu (II), a pH 4 y con 5g/L de biosorbente, 150rpm, 60min y 30°C.

4.2.2 PRUEBA 2: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL pH

El pH se considera como uno de los parámetros más importantes que influyen en la remoción de metales presentes en medios acuosos a través del uso de biosorbentes. En la *Tabla 15*, se muestra los porcentajes de remoción de Cu (II), obtenidas para un margen de pH de 2 a 8 y la capacidad máxima de adsorción en un tiempo de 60 min.

Tabla 15: Efecto de la variación del pH: Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

pH	% REMOCION	q_t (mg/g)
2	77,97	7,68
4	88,26	8,09
6	87,58	7,94
8	97,41	9,03

Si se observa la *Tabla 15*, a pH 8 se obtiene un valor de remoción del 97,41%, sin embargo, este porcentaje no se estima correcto debido a la precipitación del cobre en forma de CuO (óxido cúprico). Para comprobar este comportamiento y conocer las especies que van a predominar en disolución en función del pH, se ha obtenido los diagramas de especiación del cobre, para una concentración de 50 mg/L (0,25 mM) y de 300 mg/L (1,50 mM), que se muestra en la *Figura 14 y 15*, respectivamente.

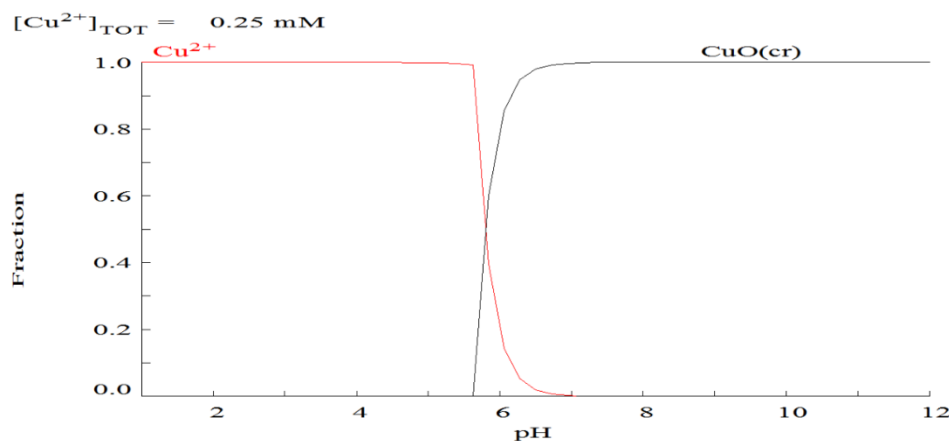


Figura 14. Diagrama de Especiación del Cobre para una concentración de 50mg/L

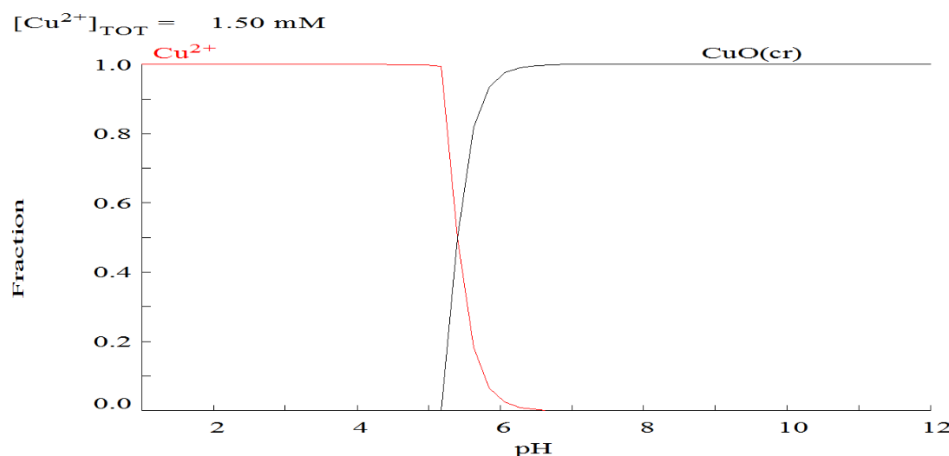


Figura 15. Diagrama de Especiación del Cobre para una concentración de 300mg/L

Claramente se puede observar que a valores inferiores de pH 5,5 predomina la especie Cu (II) en la disolución, mientras que a valores de pH superiores a 6,5 el cobre comienza a precipitar en forma de CuO, lo que coincide básicamente con los resultados obtenidos en este ensayo, por esta razón, los datos obtenidos a pH 8 no se consideran. De igual forma, (Calero et al. 2011) en su investigación afirma que a valores superiores a pH 7 el cobre precipita en forma de CuO.

En la *Figura 16* y *17*, se grafica los resultados de la *Tabla 15*, que representan los promedios que se consiguieron de los experimentos realizados, en cuanto a porcentaje de remoción y q_T , el mismo que indica la cantidad de ión metálico retenido por unidad de masa de sorbente (mg/g), respectivamente.

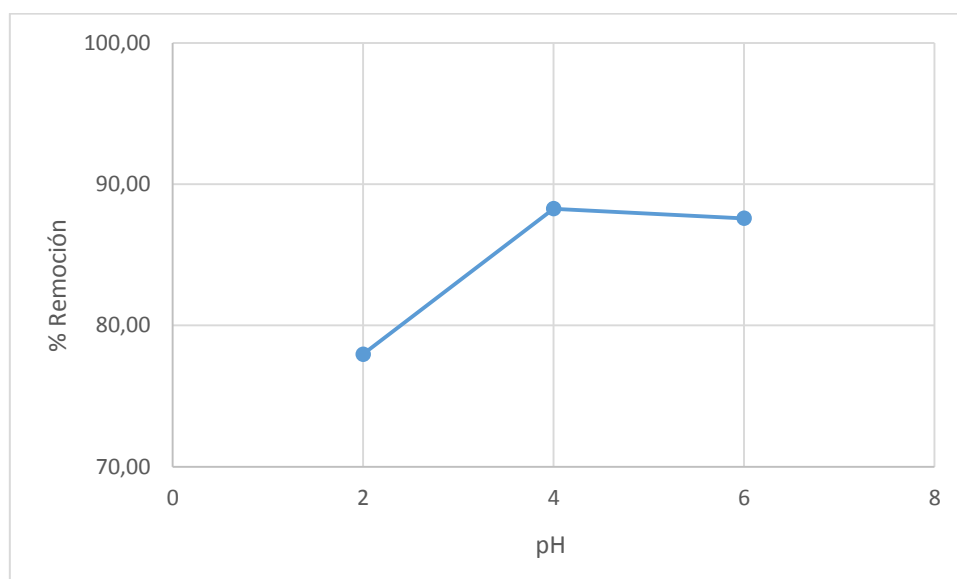


Figura 16. Porcentaje de Remoción de Cu (II) en función del pH
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 50mg/L de Cu (II), varía pH y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

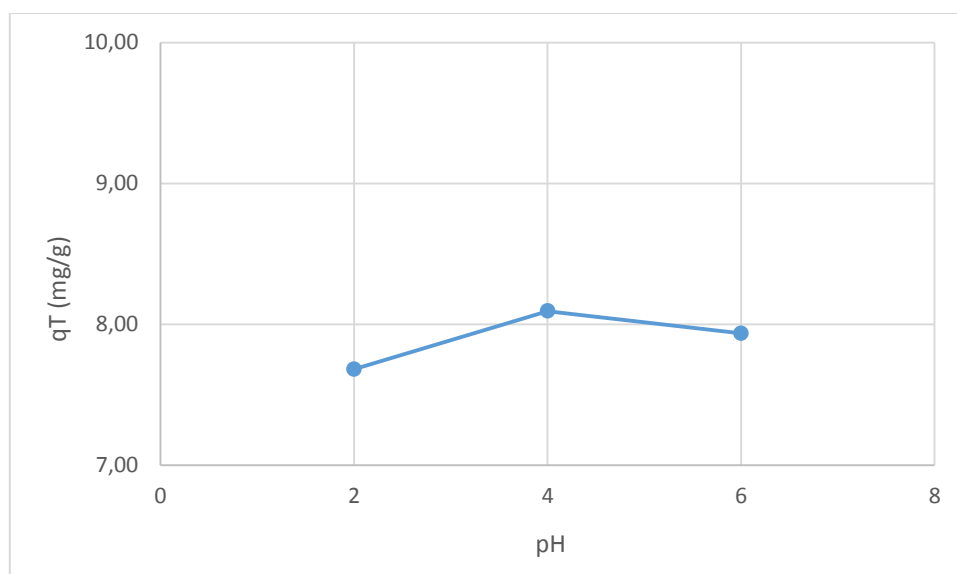


Figura 17. Capacidad de Adsorción de Cu (II) en función del pH
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 50mg/L de Cu (II), varía pH y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

El porcentaje de cobre removido se incrementa a medida que se eleva el pH del medio, hasta el valor de 4, produciéndose una ligera disminución cuando se aumenta el pH a 6. Estos resultados podrían indicar que la retención de los iones de cobre por el biosorbente se debe principalmente a la atracción entre los iones del metal y los grupos funcionales de la cáscara de cacao. (Calero et al. 2011).

Varios autores, han obtenido resultados similares en el estudio de biosorción de cobre con diferentes materiales biosorbentes, según (Villanueva 2007), los experimentos sobre el efecto del pH en el proceso de biosorción mostraron que el rango óptimo se encuentra entre 4,5 - 5,0. De la misma manera (Certucha et al. 2010), utiliza un pH de 4,5 para la Bioadsorción de cobre utilizando lodo anaerobio acidogénico. Además, (Pehlivan et al. 2012) indican que el porcentaje de adsorción de cobre con cáscara de nuez, avellana y almendra aumenta en el rango de pH de 2 a 6, estableciendo un máximo de adsorción a pH comprendido entre 5 y 6.

Tomando en cuenta los resultados, se eligió un pH = 4 para llevar a cabo los siguientes experimentos, debido a que este es el valor en el que se obtiene una mayor capacidad de retención de Cu (II) y así se asegura trabajar con el cobre en forma de ion. Es importante mencionar que las aguas residuales del proceso para la obtención de cobre y los efluentes de la actividad minera general, se encuentran típicamente a pH ácidos. (Hansen et al. 2010).

4.2.3 PREUBA 3: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL

En la *Tabla 16*, se muestran los resultados que se obtuvieron con respecto a la variación de la concentración del metal en solución. Se ocuparon diferentes soluciones a las siguientes concentraciones: 25, 50, 100 y 300 mg/L de Cu (II).

Tabla 16: Efecto de la variación de la concentración del metal: Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

CONCENTRACIÓN DEL METAL (mg/L)	% REMOCION	q_t (mg/g)
25	90,12	3,80
50	88,26	8,09
100	83,97	15,61
300	57,52	32,26

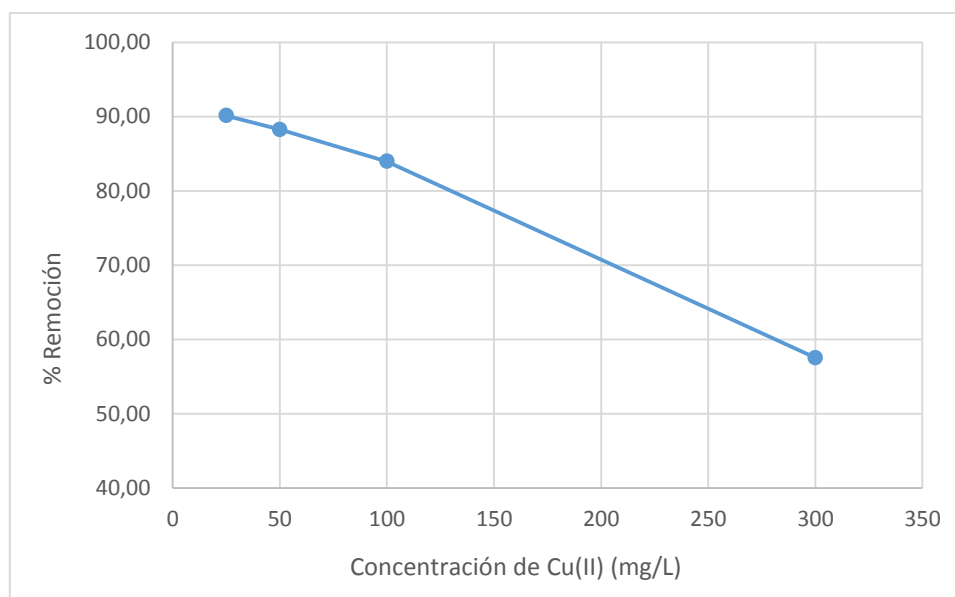


Figura 18. Porcentaje de Remoción en función de la Concentración de Cu (II)

Condiciones de estudio: Varía solución concentrada de Cu (II), pH 4 y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

En la *Figura 18*, se encuentra graficado los datos de la *Tabla 16*, el promedio de los porcentajes de remoción frente a la variación de las diferentes concentraciones del metal.

Según los valores obtenidos, se establece que a menor concentración del metal en la solución el porcentaje de remoción es mayor (Certucha et al. 2010). De acuerdo a la bibliografía revisada, las características de sorción indican que la superficie del biosorbente se satura dependiendo de la concentración inicial de iones metálicos (Manzoor et al. 2013). Por lo tanto, se define como la mejor concentración de metal en solución a la de 25 mg/L de Cu (II) ya que el porcentaje de remoción se encuentra en el 90,12% y la capacidad máxima de sorción es de 3,80 mgCu(II)/g cáscara de cacao.

De la misma forma en la *Figura 19*, se observa una tendencia contraria en la capacidad de absorción con respecto a la variación de la concentración de Cu (II), debido a que si aumenta la concentración de la solución, aumenta el valor de q_T , siendo directamente proporcionales.

Además, es importante establecer que se tomó en cuenta la solución concentrada de 300 mg/L de Cu (II) debido a que se aproxima a los valores de las aguas residuales industriales provenientes de empresas mineras en la provincia del Azuay (Pesántez 2014). De igual forma, la disminución en la eficiencia de eliminación de Cu (II) que se observa dentro de este rango puede deberse a la saturación de la superficie, área y sitios activos del adsorbente. (Yargic et al. 2015).

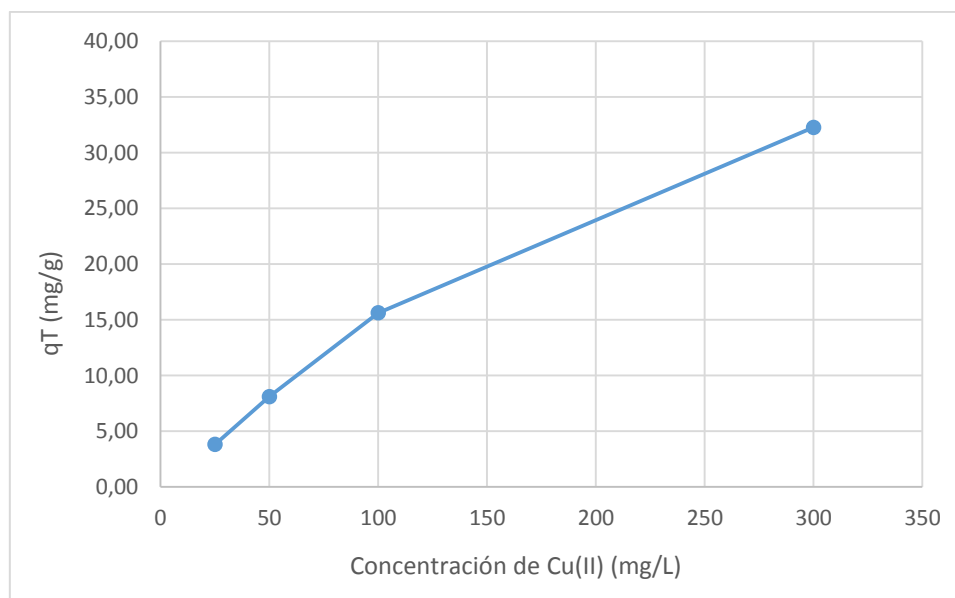


Figura 19. Capacidad de Adsorción en función de la Concentración de Cu (II)

Condiciones de estudio: Varía solución concentrada de Cu (II), pH 4 y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

4.2.4 PRUEBA 4: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE

Esta prueba se llevó a cabo en dos partes. Primero, en la *Tabla 17*, se analiza los valores que se obtuvieron variando la concentración del biosorbente en una solución concentrada de 25 mg/L de Cu (II), evaluando las siguientes concentraciones del biosorbente, a 3, 5, 10, 15 y 20 g/L de cáscara de cacao.

Tabla 17: Efecto de la variación de la concentración del biosorbente, en una solución concentrada de 25mg/L de Cu (II): Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE (g/L)	% REMOCION	q_t (mg/g)
3	86,33	6,07
5	90,12	3,80
10	94,05	1,98
15	93,39	1,31
20	94,24	0,99

De acuerdo a la *Tabla 17*, se grafica los promedios que se puede observar en la *Figura 20*, destacando un comportamiento asintótico en la curva, por tal motivo se seleccionó a 10 g/L como mejor concentración de la cáscara de cacao para remover el mayor porcentaje de Cu (II), porque no se observa un considerable incremento en la remoción, si aumentamos la cantidad de biosorbente.

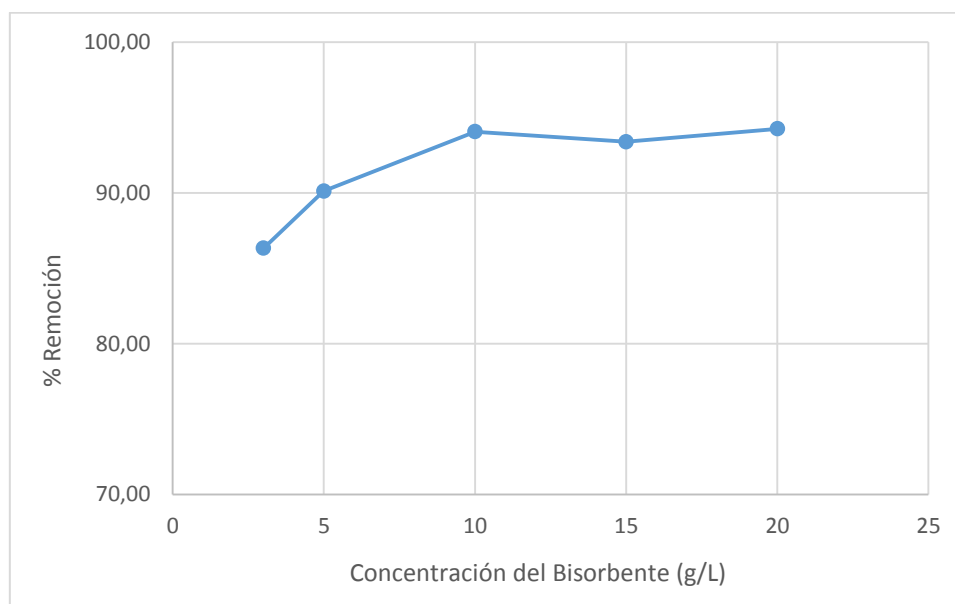


Figura 20. Porcentaje de Remoción en función de la Concentración del Biosorbente
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y varía g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

Sin embargo, en la *Figura 21*, a medida que se incrementa la concentración de biomasa disminuye la capacidad de adsorción, debido a que aumenta la cantidad de sorbente empleado para tratar un mismo volumen de efluente, por lo tanto todavía existe disponibilidad para el biosorbente y los sitios activos se consideran insaturados durante el proceso de adsorción y agregación de partículas, resultante de una alta masa adsorbente (Yargic et al. 2015).

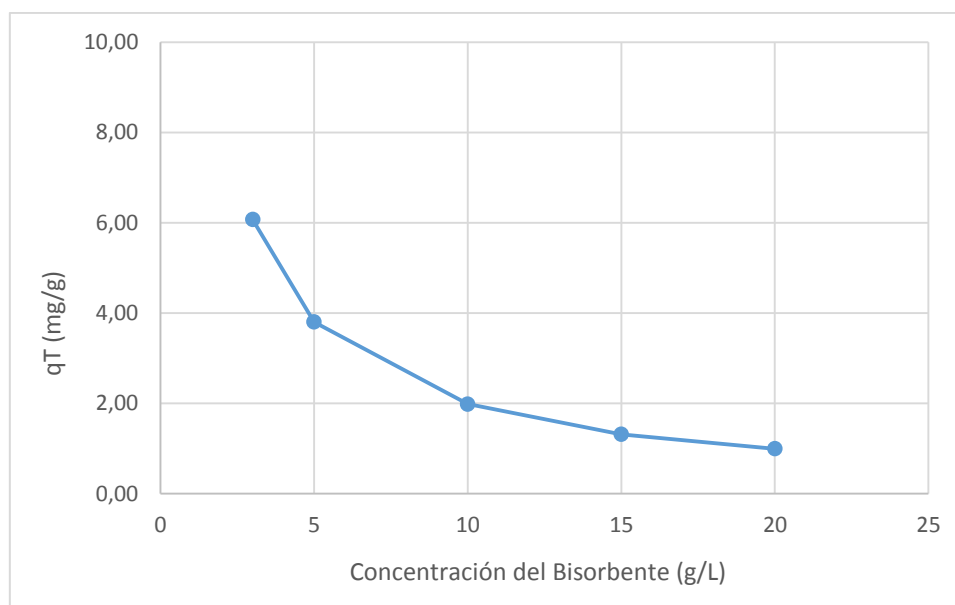


Figura 21. Capacidad de Adsorción en función de la Concentración del Biosorbente
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y varía g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

La eficiencia en la eliminación de Cu (II) se incrementa con la dosis de biomasa creciente, esto se puede comparar si se toma en consideración que, empleando 3 g/L de biosorbente la remoción es igual al 86,33%, sin embargo, cuando se usa una concentración de 20 g/L del biosorbente la remoción crece al 94,24%. Esta elevación se debe al aumento del número de sitios activos en el adsorbente, lo que facilita la penetración de los iones metálicos en los sitios de adsorción (Venkata Subbaiah et al. 2011).

Los resultados junto con las gráficas, demuestran que la concentración de la biomasa afecta a la cantidad de metal eliminado en la solución acuosa. No obstante, el comportamiento asintótico de la curva, se puede asociar a la influencia del pH, debido al hecho de que los iones H⁺ son fuertes competidores de los iones del sorbato correspondiente, en condiciones ácidas (Calero et al. 2011). Estas mismas condiciones se llevan a cabo dentro de esta investigación. Finalmente, se establece que la mejor concentración es de 10 g/L del biosorbente cáscara de cacao, con un porcentaje de remoción alcanzado del 94,05%. De igual manera, los autores (Ronda et al. 2013) usan una concentración de 10g/L en sus experimentos para Bach, en el análisis del efecto del plomo en la biosorción de cobre por la cáscara de almendra.

La segunda parte del experimento se representa por la *Tabla 18*, la misma que indica los resultados que se obtuvieron al llevar a cabo la variación de la concentración del biosorbente en una solución concentrada de 300 mg/L de Cu (II). Se ocuparon diferentes concentraciones del biosorbente 5, 10, 30, 50 g/L.

Tabla 18: Efecto de la variación de la concentración del biosorbente, en una solución concentrada de 300mg/L de Cu (II): Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

CONCENTRACIÓN DEL BIOSORBENTE (g/L)	% REMOCION	q_t (mg/g)
5	57,52	32,26
10	85,25	23,91
30	83,04	6,58
50	86,80	3,87

Considerando la *Tabla 18*, se puede determinar que para una solución de alta concentración de Cu (II), la mejor concentración de cáscara de cacao para la máxima remoción, es de igual forma la mayor del experimento. En la *Figura 22*, se grafica las diferentes concentraciones del biosorbente frente al porcentaje de remoción.

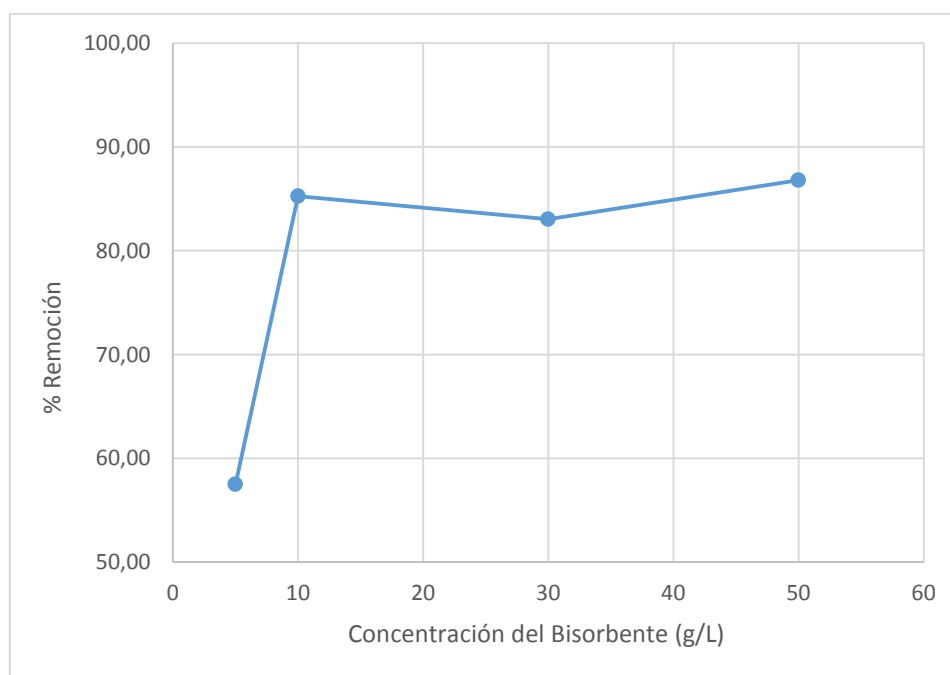


Figura 22. Porcentaje de Remoción en función de la Concentración del Biosorbente
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 300mg/L de Cu (II), pH 4 y varia g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

Al aumentar la dosis del biosorbente se incrementa la capacidad de biosorción, como se mencionó anteriormente, esta conducta se podría deber a la disponibilidad de más sitios de adsorción por la concentración de adsorbente (Manzoor et al. 2013). Entonces, se define que para una solución concentrada de 300mg/L de Cu (II) la mayor remoción se produjo con una concentración de cáscara de cacao de 50 g/L alcanzando así 86,80%, sin embargo, este valor no presenta mayor diferencia si se emplea para fines más prácticos, en relación a 10 g/L de cáscara de cacao que resulta un porcentaje de remoción del 85,25%.

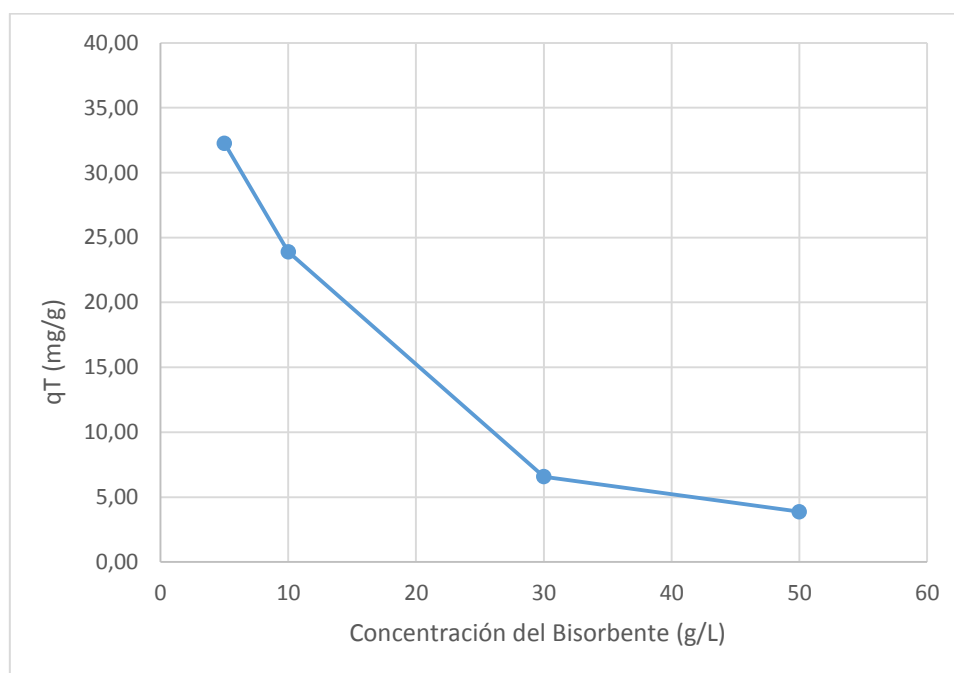


Figura 23. Capacidad de Adsorción en función de la Concentración del Biosorbente
Condiciones de estudio: Solución concentrada de 300mg/L de Cu (II), pH 4 y varia g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

Se observa similar comportamiento entre las gráficas *Figura 23*, con respecto a la *Figura 21*.

Como ya se explicó, en cuanto a la capacidad de adsorción esta se presenta de forma inversa, ya que al incrementar la dosis del biosorbente para tratar el mismo volumen de efluente, probablemente existen más sitios activos disponibles que permanecen insaturados.

4.2.5 PRUEBA 5: EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO

En la *Tabla 19*, se puede examinar los resultados que se obtuvieron al variar el tiempo de contacto, en un rango de 5, 10, 20, 30, 50, 60, y 180 minutos, usando una solución concentrada de 25 mg/L de Cu (II) con 10 g/L de biosorbente (cáscara de cacao).

Tabla 19: Efecto de la variación del tiempo de contacto: Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

TIEMPO (min)	% REMOCION	q_t (mg/g)
5	80,76	1,70
10	85,28	1,80
20	89,24	1,88
30	89,83	1,90
50	91,94	1,94
60	94,05	1,98
180	93,53	1,97

Si se toma en consideración la *Figura 24*, en donde se encuentra graficada los promedios de la *Tabla 19*, se observa que al aumentar el tiempo de contacto incrementa el porcentaje de remoción y llegando a los 60 minutos el comportamiento de la curva se vuelve lineal. De igual forma la *Figura 25*, en donde se grafica la capacidad de adsorción en función del tiempo de contacto existe el mismo comportamiento.

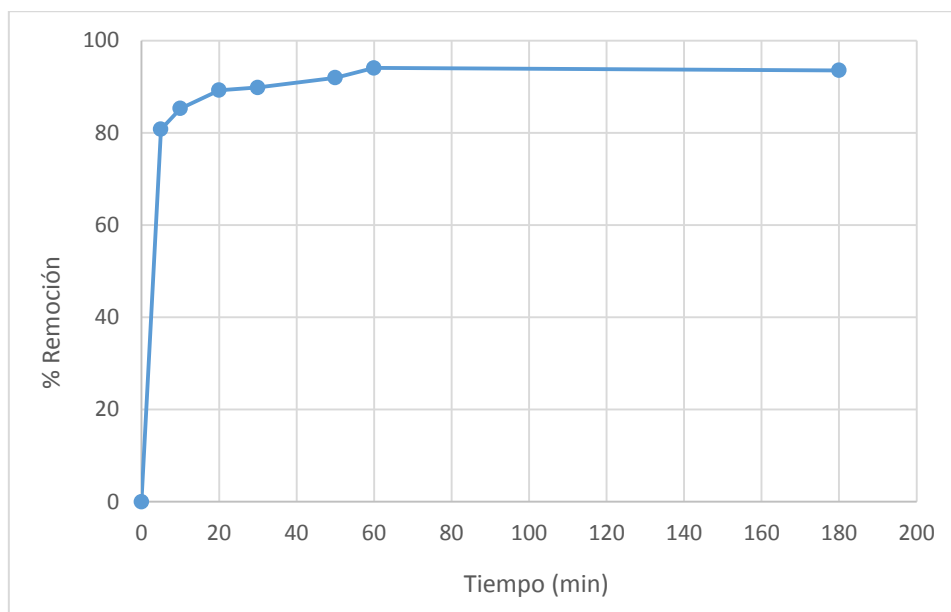


Figura 24. Porcentaje de Remoción en función del Tiempo de Contacto

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varía tiempo y 30°C.

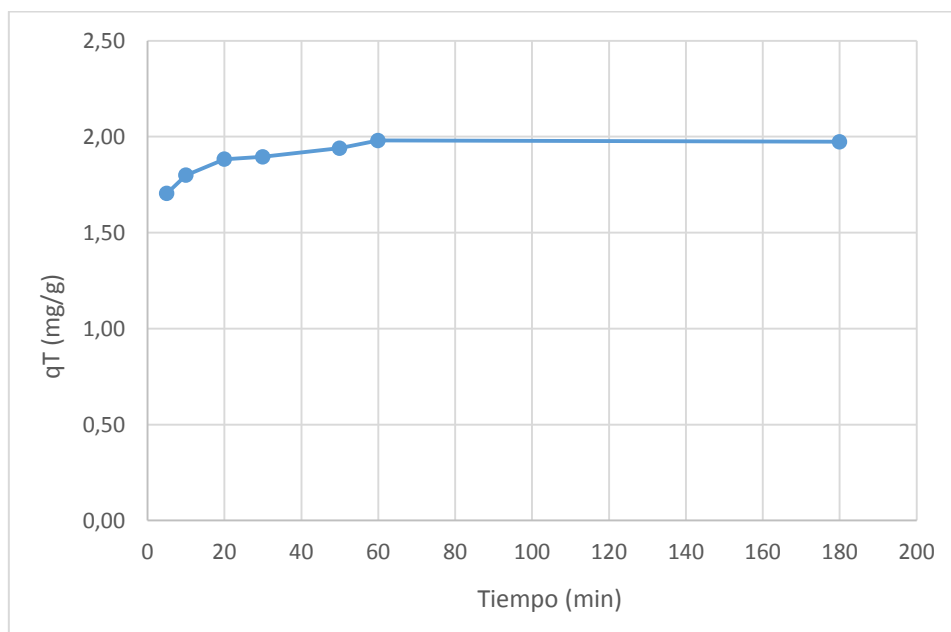


Figura 25. Capacidad de Adsorción en función del Tiempo de Contacto

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varía tiempo y 30°C.



El tiempo de contacto resulta un factor muy importante dentro del proceso de biosorción. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede identificar claramente que la cantidad de sorción de iones de Cu (II) aumenta de manera rápida al incrementar el tiempo de contacto. La remoción del metal es mayor en los primeros 60 minutos debido a una mayor superficie del adsorbente disponible para la adsorción de los iones metálicos (Manzoor et al. 2013).

En este estudio se seleccionó como tiempo de equilibrio los 60 minutos, debido a que en este período se presenta un mayor porcentaje de remoción de Cu (II) del 94,05% y una capacidad máxima de sorción de 1,98 mgCu(II)/g cáscara de cacao. Luego de este tiempo se observa un comportamiento lineal, en donde se puede establecer que en esta última etapa, existe cierta dificultad que enfrentan los iones metálicos para ocupar los sitios de superficie disponibles restantes por las fuerzas entre las moléculas de soluto de la fase sólida, disminuyendo de esta manera la adsorción. (Manzoor et al. 2013).

Autores como (Yargic et al. 2015) indican que el porcentaje de eliminación del metal se eleva ligeramente al aumentar el tiempo de contacto y dentro de su investigación alcanza el equilibrio a aproximadamente 60 minutos, lo que apoya el resultado de esta prueba. (Chen & Wang 2014) en sus experimentos de adsorción de Cu sobre varios carbones activados, concluyeron que la mayor parte de la adsorción se produjo durante la primera hora de contacto.

Es importante identificar que dentro de esta investigación, a los 5 minutos de iniciado el proceso de biosorción se obtiene una remoción del 80,76%, lo cual es un resultado satisfactorio y se encuentra dentro de los parámetros de la bibliografía revisada. Además, otros estudios también han reportado una tasa rápida de biosorción durante los primeros 10 minutos (Manzoor et al. 2013).

4.2.6 PRUEBA 6: EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

Si se observa la *Tabla 20*, se aprecia los resultados que se obtiene al variar la temperatura del equipo Shaker, para esta prueba se usó una solución concentrada de 25 mg/L de Cu (II) y 10 g/L de biosorbente (cáscara de cacao) variando el rango de temperatura entre 30, 35, 40 y 45°C.

Tabla 20: Efecto de la variación de la temperatura: Porcentaje de remoción y capacidad máxima de adsorción.

TEMPERATURA (°C)	% REMOCION	q_t (mg/g)
30	94,05	1,98
35	92,49	1,95
40	92,58	1,95
45	93,10	1,96

En la *Figura 26*, se grafica los promedios que se obtienen del experimento y se encuentran en la *Tabla 20*, la variación de la temperatura frente al porcentaje de remoción demuestra que al aumentar la temperatura no existe un efecto considerable en la biosorción. Además, en la *Figura 27*, se analiza que la capacidad de adsorción conserva la misma tendencia.

En general, la energía para la adsorción de metales pesados y livianos se encuentra en el siguiente rango: 7 – 11 kJ/mol y 2,1 – 6 kJ/mol, respectivamente. Estos rangos son tan estrechos, que el efecto de la temperatura es despreciable a los fines prácticos de aplicación de un proceso de biosorción respecto a otros factores como el pH (Volesky 2003).

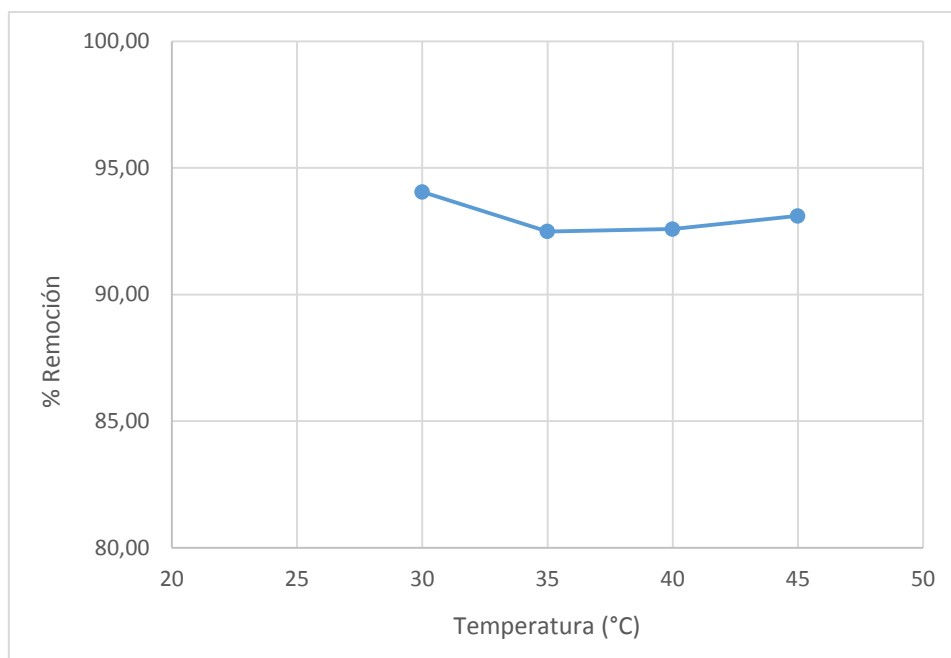


Figura 26. Porcentaje de Remoción en función de la Temperatura

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y varía temperatura.

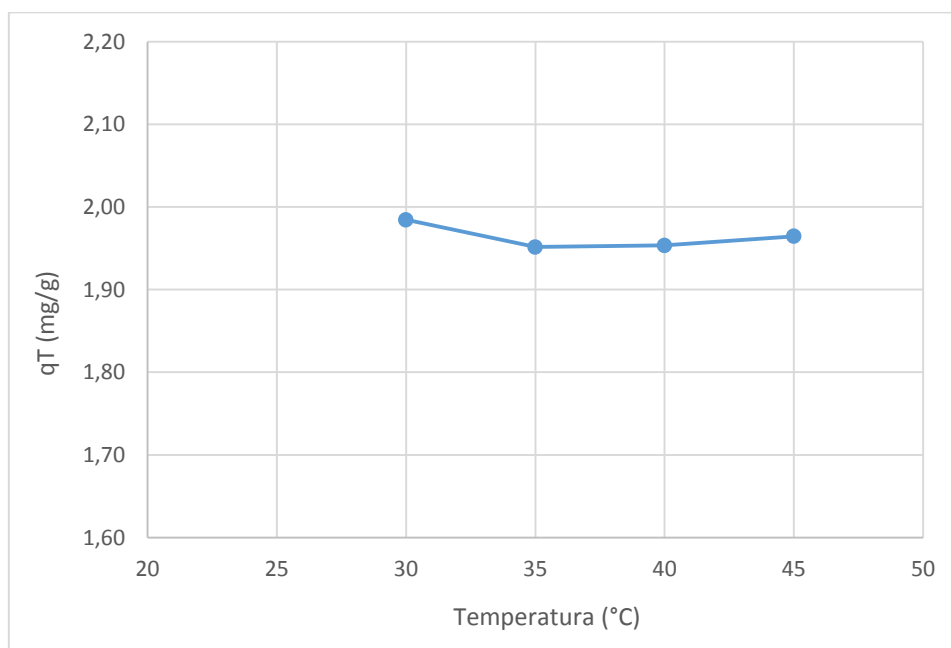


Figura 27. Capacidad de Adsorción en función de la Temperatura

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y varía temperatura.

La temperatura seleccionada como la mejor dentro del proceso de adsorción es de 30°C, debido a que se alcanza una mayor remoción del 94,05%. Autores como (Venkata Subbaiah et al. 2011), confirman este resultado ya que estos establecen que a 30°C se obtiene un mayor porcentaje de eliminación del metal y lo usan en su investigación.

De la misma forma, (Yargic et al. 2015), apoya que a altas temperaturas la capacidad de biosorción decrece. Esta disminución a temperaturas más altas puede deberse al daño que pueden sufrir los sitios de unión activos en la biomasa al incrementar la temperatura (Bhatti et al. 2009). Sin embargo, es evidente que este parámetro no influyo en gran medida dentro del proceso de biosorción para el rango de temperaturas estudiado.

4.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

4.3.1 MODELO ISOTÉRMICO DE LANGMUIR

Para realizar el modelo isotérmico de Langmuir, se tomó en consideración la prueba número 3 en la cual se varía la concentración inicial del metal en solución, en la *Tabla 21* y *22*, se presenta los resultados.

Tabla 21: *Calculo para la Isoterma de Langmuir.*

LANGMUIR		
$1/C_e$	$1/q_t$	q_t calculado
0,480	0,263	3,785
0,186	0,124	8,285
0,067	0,064	15,953
0,008	0,031	29,410

Tabla 22: *Parámetros obtenidos en el modelo de Langmuir.*

q_{max} (mg/g)	K_{ads} (L/mg)	R^2
33,4448	0,0612	0,9993

En la *Figura 28*, la gráfica indica cómo se ajusta la isoterma de Langmuir a los datos experimentales que se obtuvieron. Este modelo es muy conocido y de amplio uso en sistemas de biosorción, para monocapa (superficie homogénea), debido a que muestra la relación entre la concentración en solución y la cantidad de metal adsorbido sobre un sorbente específico, para temperatura constante (Meunier et al. 2003).

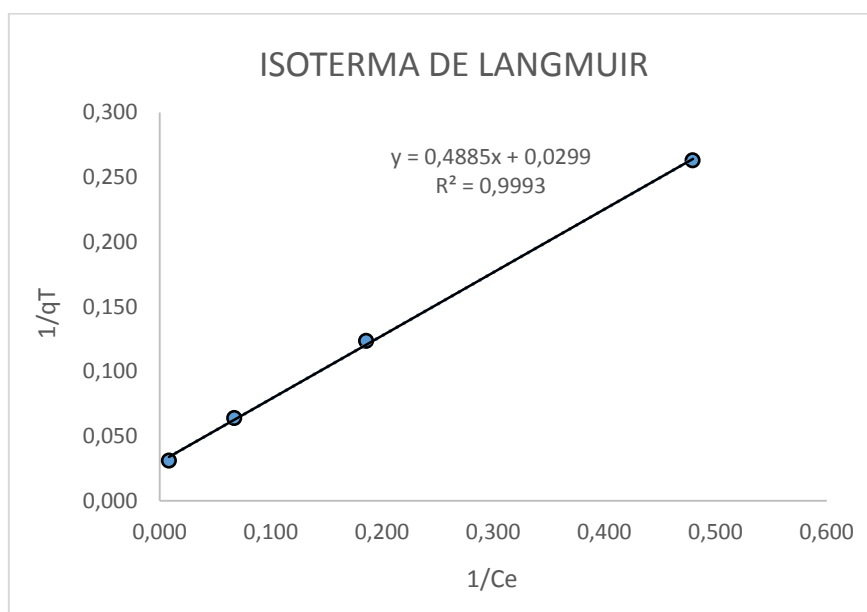


Figura 28. Isoterma Lineal de Adsorción de Langmuir para iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C
Condiciones de estudio: Varía solución concentrada de Cu (II), pH 4 y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.

La atracción que ocurre entre los iones del metal y la superficie del material sorbente, se basa fundamentalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals) y en la aplicación se asume, primero, que la sorción ocurre en lugares específicos de la superficie del sorbente y por otro lado, una vez que el ion ocupa un lugar, posteriormente no puede ocurrir otra sorción en el mismo sitio, siendo este un mecanismo de fisisorción.

De acuerdo al coeficiente de correlación lineal, que se establece en $R^2=0,9993$, se observa que la isoterma de Langmuir presenta un mejor ajuste a los datos de sorción de Cobre (II) dentro de esta investigación. Autores como (Calero et al. 2011), confirman que la isoterma de Langmuir es mejor para describir los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de biosorción de cobre con cáscara de almendra, así como (Karthikeyan et al. 2007) en su trabajo "Evaluación de algas marinas para la biosorción de Cu (II) en soluciones acuosas".

Al aplicar el modelo isotérmico de Langmuir se obtuvo una máxima capacidad de sorción en 33,44 mgCu(II)/g de cáscara de cacao, este resultado puede ser comparado con las investigaciones de (Pehlivan et al. 2012) que reporta una remoción de Cu (II) de 31,17 mg/g empleando paja de cebada modificada y (Villanueva 2007) con un valor de 36,10 mg/g usando como biosorbente cáscara de naranja tratada con cloruro de calcio. Sin embargo, es importante recalcar que en este estudio la cáscara de cacao no ha sido modificada ni pretratada, por lo que se obtiene un resultado muy bueno para la remoción de Cu (II), con la ventaja de que no se involucra más costos con este biosorbente que no requirió de un tratamiento adicional.

4.3.2 MODELO ISOTÉRMICO DE FREUNDLICH

En la *Tabla 23 y 24*, se encuentra los datos obtenidos al aplicar la ecuación de Freundlich, con respecto al experimento de la variación de concentración inicial del metal en solución.

Tabla 23: Calculo para la Isoterma de Freundlich.

FREUNDLICH		
$\log (C_e)$	$\log (q_t)$	q_t calculado
0,319	0,580	4,550
0,731	0,908	7,418
1,173	1,193	12,543
2,076	1,509	36,630

Tabla 24: Parámetros obtenidos en el modelo de Freundlich.

n	K_F (L/mg)	R^2
1,9395	3,1153	0,9585

La isoterma de Freundlich asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, es decir, los sitios activos en la superficie son muy diversos (Venkata Subbaiah et al. 2011). Sin embargo, el valor del coeficiente de correlación $R^2=0,9585$ que se muestra en la *Figura 29*, obtenido en este modelo, resulta inferior al obtenido en el caso del modelo de Langmuir, lo que indica que Freundlich es poco apropiado y no es suficiente únicamente para describir el proceso de biosorción de Cu (II) (Manzoor et al. 2013).

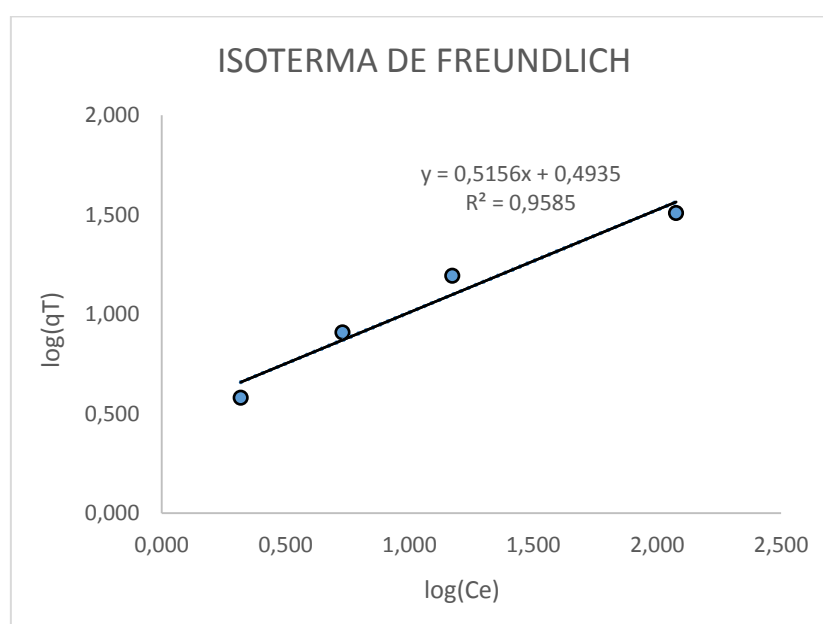


Figura 29. Isoterma Lineal de Adsorción de Freundlich para iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C
Condiciones de estudio: Varía solución concentrada de Cu (II), pH 4 y con 5g/L de cáscara de cacao, 150rpm, 60min y 30°C.



El análisis de estos datos facilita la evaluación de la viabilidad del proceso de adsorción para el Cu (II) y permite encontrar el modelo adecuado que se puede utilizar para propósitos de diseño (Yao et al. 2010).

4.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para realizar los diferentes modelos de cinética de adsorción, se considera la prueba número 5 del efecto de la variación del tiempo de contacto.

4.4.1 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – PRIMER ORDEN

La *Tabla 25*, muestra las variables calculadas para el diseño de este modelo.

Tabla 25: *Calculo para el modelo Pseudo Primer Orden.*

MODELO PSEUDO PRIMER ORDEN		
Tiempo (min)	log ($q_e - q_t$)	q_t calculado
0	0,2952	0
5	-0,5694	0,552
10	-0,7595	0,950
20	-1,0434	1,443
30	-1,1079	1,698
50	-1,4750	1,900
60	-	1,935
180	-	1,973

Tabla 26: *Parámetros obtenidos en el modelo Pseudo de Primer Orden.*

q_e (mg/g)	k_1 (min⁻¹)
1,97	0,0656

En la *Tabla 26*, están presentes las constantes que se obtuvieron al aplicar este modelo. En la *Figura 30*, se muestra la gráfica lineal del modelo cinético Pseudo – Primer Orden y en la *Figura 31*, se encuentra los datos experimentales ajustados a este modelo.

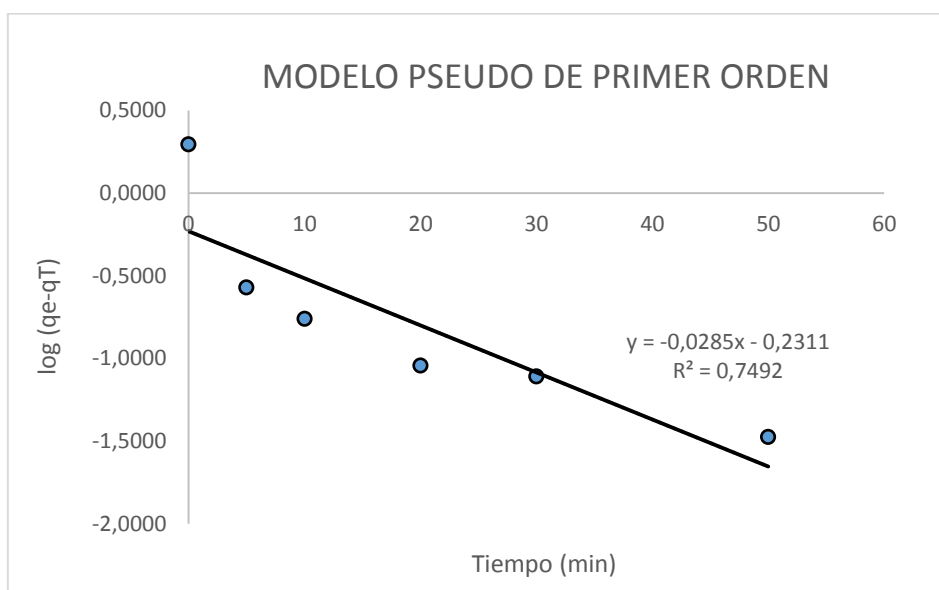


Figura 30. Modelo Cinético – Pseudo de Primer Orden para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varia tiempo y 30°C.

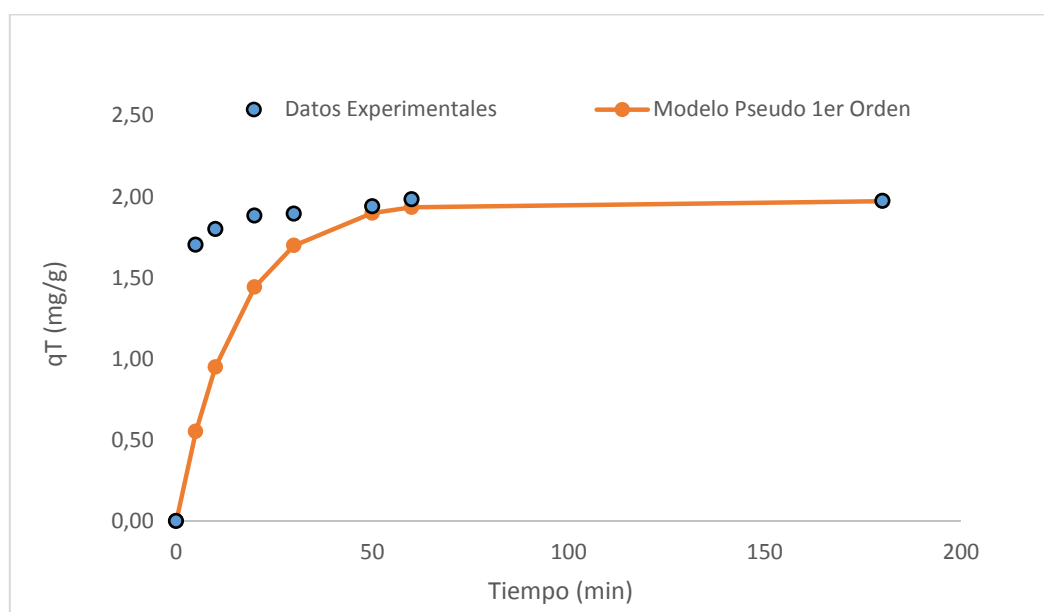


Figura 31. Datos Experimentales ajustados al Modelo Pseudo de Primer Orden para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varia tiempo y 30°C.

El modelo cinético Pseudo – Primer Orden, asume que la etapa limitante en un proceso de adsorción es la transferencia de masa del ión metálico del seno de la solución hacia la superficie del adsorbente (Castro et al. 2013).

Este modelo indica que el adsorbato se absorbe en un solo sitio, sin embargo, si se analiza la *Figura 31*, y se toma en consideración el coeficiente de correlación que se establece en $R^2=0,7492$, se puede observar que los datos experimentales no se ajustan adecuadamente a este modelo.

4.4.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO – SEGUNDO ORDEN

En la *Tabla 27* y *28*, se muestra los resultados obtenidos para el modelo cinético Pseudo – Segundo Orden.

Tabla 27: *Calculo para el modelo Pseudo Segundo Orden.*

MODELO PSEUDO SEGUNDO ORDEN		
Tiempo (min)	Tiempo/ q_t	q_t calculado
0	-	0
5	2,9343	1,7212
10	5,5571	1,8425
20	10,6213	1,9098
30	15,8270	1,9333
50	25,7732	1,9526
60	30,2343	1,9574
180	91,2085	1,9738

Tabla 28: *Parámetros obtenidos en el modelo Pseudo de Segundo Orden.*

q_e (mg/g)	h (mg/g.min)	k_2 (g/mg.min)
1,9822	2,6144	0,6654

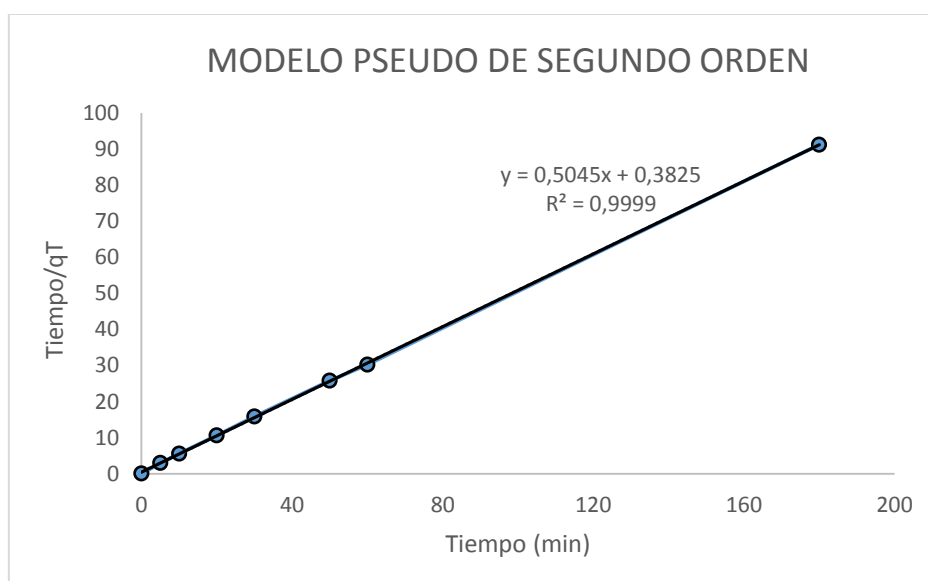


Figura 32. Modelo Cinético – Pseudo de Segundo Orden para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varía tiempo y 30°C.

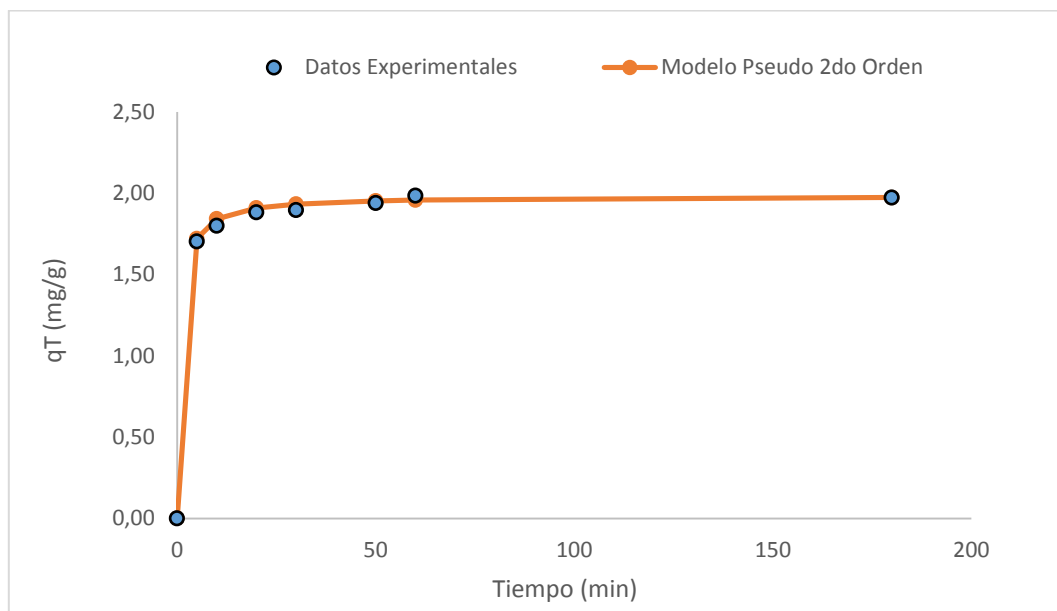


Figura 33. Datos Experimentales ajustados al Modelo Pseudo de Segundo Orden para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varía tiempo y 30°C.

Los resultados indican una mayor correlación con el modelo Pseudo de Segundo Orden. Este representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos entre adsorbato y adsorbente en una monocapa en la superficie (Chuquilín Goicochea & Rosales Laguna 2016).

En la *Figura 32*, se encuentra la gráfica linealizada del modelo cinético Pseudo – Segundo Orden, en donde se establece un coeficiente de correlación $R^2=0,9999$, este valor es superior al obtenido en el modelo Pseudo – Primer Orden. De la misma forma, la *Figura 33*, indica el ajuste de los datos experimentales al modelo Pseudo – Segundo Orden, en donde claramente se observa que este modelo es el mejor y más indicado para la cinética de adsorción.

Se han reportado comportamientos similares en las siguientes investigaciones: Biosorción de cobre en aguas residuales mediante la preparación de carbón activado, los resultados sugieren que la absorción de Cu (II) siguió el modelo cinético de segundo orden (Esmaeili et al. 2010).

Además autores como (Manzoor et al. 2013), en su trabajo, indican que los datos cinéticos presentan un mayor valor para el coeficiente de correlación del modelo pseudo – segundo orden. Por último, para la eliminación de iones de Cu(II) por adsorción utilizando cáscara de nuez, los resultados están bien representados por el modelo cinético pseudo – segundo orden, como indican (Senthilkumar et al. 2010).

4.4.3 MODELO CINETICO DE ELOVICH

En la *Tabla 29*, se encuentran los resultados obtenidos al aplicar el modelo cinético de Elovich, en la prueba del efecto de la variación del tiempo de contacto para la biosorción de Cu (II) con cáscara de cacao.

Tabla 29: *Calculo para el modelo de Elovich.*

MODELO ELOVICH		
Tiempo (min)	ln (Tiempo)	q_t calculado
0	-	-
5	1,6094	1,6283
10	2,3026	1,6326
20	2,9957	1,6370
30	3,4012	1,6395
50	3,9120	1,6427
60	4,0943	1,6438
180	5,1930	1,6507

Tabla 30: *Parámetros obtenidos en el modelo de Elovich.*

β (mg/g)	α (mg/g.min)
12,6422	60665317,30

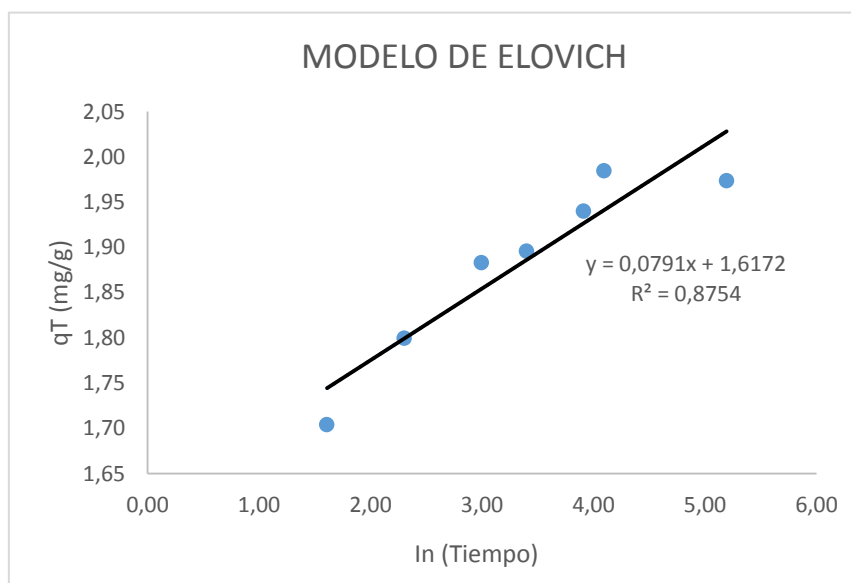


Figura 34. *Modelo Cinético de Elovich para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C*
Condiciones de estudio: *Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varia tiempo y 30°C.*

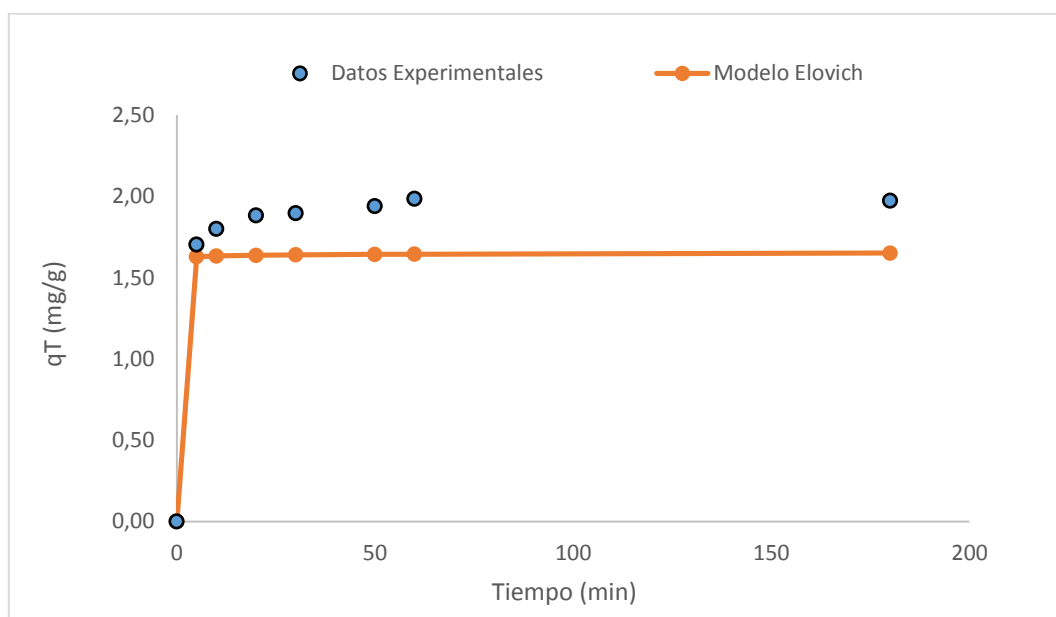


Figura 35. Datos Experimentales ajustados al Modelo de Elovich para la adsorción de iones de Cu (II) con cáscara de cacao a 30°C

Condiciones de estudio: Solución concentrada de 25mg/L de Cu (II), pH 4 y 10g/L de cáscara de cacao, 150rpm, varia tiempo y 30°C.

El modelo de Elovich se aplica generalmente en procesos de quimiadsorción y considera que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos, por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea (Figuroa et al. 2015).

No obstante, si se analiza la *Figura 34*, en donde el coeficiente de correlación es $R^2=0,8754$, se observa que este valor es mayor al obtenido en el modelo cinético Pseudo – Primer Orden, pero menor al modelo Pseudo – Segundo Orden. Además, tomando en cuenta la *Figura 35*, en la cual se presenta la gráfica de los datos experimentales ajustados al modelo cinético de Elovich, claramente se indica que este modelo no se acopla de manera adecuada a los resultados obtenidos en el proceso de biosorción.



CONCLUSIONES

- En esta investigación se evaluó la remoción de Cu (II) en bagazo de caña de azúcar y cáscara de cacao. De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que la cáscara de cacao es más eficiente y eficaz para el proceso de biosorción, debido a que con este biosorbente se obtiene un mayor porcentaje de remoción (94,05%) y no requirió de un tratamiento adicional, potenciando así su uso, en comparación a otros materiales adsorbentes que han sido modificados para alcanzar valores altos de adsorción.
- La cáscara de cacao es un residuo agrícola presente en grandes cantidades en nuestro país y cumple varios parámetros para ser considerado como un biosorbente muy apto en el proceso de adsorción, estas características incluyen: ser un recurso renovable, la ventaja de su bajo costo y disponibilidad. Por lo que se demuestra que la biosorción es una tecnología alternativa limpia y viable que puede ser usada en el tratamiento de efluentes mineros.
- La caracterización físico-química que se llevó a cabo de los materiales adsorbentes, indica su compleja estructura. La determinación del punto de carga cero para la cáscara de cacao se estableció a pH=7, en cuanto a los grupos ácidos presentes en este biosorbente, estos fueron mayor a los básicos, por lo tanto, se concluye que será posible su potencial utilización para intervalos de pH ácidos. De la misma forma, la densidad real y tamaño de partícula son adecuados para garantizar la necesaria resistencia mecánica y facilidad de manejo, produciendo la menor pérdida de carga posible en el sistema de tanque agitado – batch.
- Mediante el análisis de IR se ha podido identificar varios grupos funcionales (alcoholes, carbonilo, carboxilo y éteres) presentes en la superficie de la cáscara de cacao. El grupo carboxilo es considerado por la mayoría de los investigadores, responsable del proceso de adsorción.
- Las variables que se analizaron para el proceso de biosorción indican que el efecto que tiene el pH en la adsorción es de suma importancia para alcanzar altos porcentajes de remoción, el pH óptimo en este estudio se estableció en 4, de esta manera se asegura que se trabaja con el cobre en forma de ión. El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio en la retención de Cu (II) se produce a los 60 minutos (94,05%), sin embargo, para procesos prácticos los primeros 20 minutos pueden ser considerados resultados satisfactorios. Mientras que la mejor temperatura para controlar el proceso se determinó en 30°C.
- Cuando se analizó el parámetro de concentración de biosorbente, el mayor porcentaje de remoción se consiguió usando 10 g/L de cáscara de cacao. Finalmente, cuando se varió la concentración de la solución de Cu (II), los resultados demuestran que a menor concentración del metal en la solución, el porcentaje de sorción es mayor, debido a que la superficie del biosorbente se satura dependiendo de la concentración de la solución metálica. Estos resultados han sido considerados como las condiciones óptimas para el desarrollo del proceso de biosorción de Cu (II) con cáscara de cacao.



- Con respecto al estudio de equilibrio, la Isotherma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción para Cu (II), con una máxima capacidad de sorción de 33,44 mg/g. El modelo Pseudo – Segundo Orden explica de manera más adecuada la cinética de adsorción, describiendo un proceso de quimisorción, con una velocidad máxima de remoción de 2,61 mg/g.min. Se sugiere que la presencia de ambos mecanismos, fisorción (la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase) y quimisorción (el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente) pueden estar involucrados en la remoción.

RECOMENDACIONES

- Desarrollar investigaciones con respecto al proceso de desorción, para la recuperación del metal Cu (II).
- Estudiar el proceso de biosorción de Cu (II) con cáscara de cacao en columna de lecho de fijo, optimizando las variables del proceso.
- Realizar estudios de factibilidad para evaluar si es viable el proceso de biosorción a gran escala.



BIBLIOGRAFÍA

- Abarca, D., 2010. IDENTIFICACION DE FIBRA DIETARIA EN RESIDUOS DE CACAO (Theobroma cacao L.) VARIEDAD Complejo nacional por trinitario". , pp.1–72.
- Abarca, D. et al., 2010. Residuos de Café , Cacao y Cladodio de Tuna : Fuentes Promisorias de Fibra Dietaria. *Revista Tecnológica ESPOL*, 23, pp.63–69.
- Acheampong, M.A. et al., 2013. Removal of Cu(II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(3), pp.841–848. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.10.029>.
- Ajifack, D.L. et al., 2014. Adsorption of Cu (II) Ions from Aqueous Solution onto Chemically Prepared Activated Carbon from Theobroma cacao. , 4(October), pp.5021–5044.
- Alomá, I. et al., 2013. Biosorption of Cr 6+ from aqueous solution by sugarcane bagasse. *Desalination and Water Treatment*, (June 2013), pp.37–41.
- Amaringo Villa, A.F. & Hormaza Anaguano, A., 2013. Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Revista de Investagación Agraria y Ambiental*, 4, pp.27–36.
- Andrade Rivera, C., 2015. TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CRUDO UTILIZANDO QUITOSANO COMO ADSORBENTE. , p.99.
- Antolín, G. & Oliva, D., 2003. Caracterización del bagazo de caña de azúcar mediante análisis térmico. , (December 2015), pp.1–6.
- Aranda García, E., 2010. Biosorción de cromo y níquel por la cáscara de la bellota de encino (Quercus crassipes Humb . & Bonpl .). , p.128.
- Areco, M., 2011. Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. *Biblioteca Digital FCEN-UBA*.
- Baena, L.M. & Garcia Cardona, N., 2012. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DIETARIA A PARTIR DE CASCARILLA DE LAS SEMILLAS TOSTADAS DE Theobroma cacao L. DE UNA INDUSTRIA CHOCOLATERA COLOMBIANA. , pp.1–93.
- Banco Central del Ecuador., 2016. Reporte de Minería. *Publicaciones Económicas*.
- Bermejo Campos, D., 2016. "REMOCIÓN DE PLOMO Y CADMIO PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES MINERAS MEDIANTE BIOSORCIÓN EN COLUMNAS CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO". Universidad de cuenca. , p.116.
- Bhatti, H. N., Khalid, R., & Hanif, M. A. (2009). Dynamic biosorption of Zn (II) and Cu (II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chemical Engineering Journal*, 148(2), 434-443.
- Boada Sánchez, P., 2015. Estudio del Proceso de Biosorción de Contaminantes en Efluentes Acuicos mediante Cilantro (coriandrum sativum). , p.133.
- Calero, M. et al., 2011. Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra. *Afinidad*, 554, pp.274–284.
- Cañizares, R.O., 2000. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. *Revista Latinoamericana de Microbiología*, 42(3), pp.131–143.



- Carro, L., 2012. ELIMINACIÓN DE MERCURIO DE EFLUENTES ACUOSOS CON MATERIALES DE BAJO COSTE: PROCESO COMBINADO DE BIOADSORCIÓN - REDUCCIÓN. *Universidad de Coruña*, p.416.
- Castillo, R., 2016. Centro de Investigación de la Caña de Azúcar del Ecuador. Informe Anual. , p.84.
- Castro, S. et al., 2013. Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre. , 26(2), pp.56–68.
- Cataño Rueda, E.H., 2009. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFIBRAS DE CELULOSA A PARTIR DE DESECHOS AGROINDUSTRIALES. , p.31.
- Certucha, M.T. et al., 2010. Bioadsorción de cobre utilizando lodo anaerobio acidogénico. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 26(2), pp.101–108. Available at: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992010000200001&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- Chen, J.P. & Wang, L., 2014. Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. *CHEMOSPHERE*, (February).
- Chuquilín Goicochea, R. & Rosales Laguna, D., 2016. ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE Cd (II) Y Pb (II) USANDO COMO ADSORBENTE *Nostoc sphaericum* Vaucher. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82, pp.49–60.
- Cordero, M.F., 2015. El proyecto minero Cobre Mirador y su relación con El Plan de Ordenamiento Territorial de la I . Municipalidad de El Pangui y El Plan Nacional del Buen Vivir (Sumak Kawsay). , pp.79–87.
- Cuizano, N.A. & Navarro, A.E., 2008. Química y Medio Ambiente: Biosorción de metales pesados por algas marinas : posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. , 104(2), pp.120–125.
- Daud, Z. et al., 2013. Chemical Composition and Morphological of Cocoa Pod Husks and Cassava Peels for Pulp and Paper Production. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 7(9), pp.406–411.
- Dávila Guzmán, N., 2012. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE BIOSORCIÓN DE METALES PESADOS MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE CAFÉ. Universidad Autónoma de Nuevo León . , p.178.
- Dionisio Ruiz, E., 2012. *Aprovechamiento de residuos vegetales para la eliminación de cobre presente en medios acuosos mediante biosorción*, Available at: <http://digibug.ugr.es/handle/10481/23727>.
- Domínguez, M. et al., 2012. ESTUDIO DE LA CINÉTICA DEL PRETRATAMIENTO E HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(4), pp.200–211.
- Driss Alami, S., 2010. Aprovechamiento de hueso de aceituna. *Tesis Doctoral: Biosorción de iones metálicos*, Granada.
- Esmaili, A., Ghasemi, S. & Sohrabipour, J., 2010. Biosorption of copper from wastewater by activated carbon preparation from alga *Sargassum* sp . *Natural Product Research*, (908136834).
- Figueroa, D., Moreno, A. & Hormaza, A., 2015. Equilibrio , termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. , 14(26), pp.105–120.
- Figueroa, M.L.H. & Rodríguez, B.L., 2008. Cinética e isotermas de adsorción de Pb (II) en



- suelo de Monterrey. , XI(41), pp.24–31.
- Franco Castillo, M. et al., 2010. REAPROVECHAMIENTO INTEGRAL DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES : CÁSCARA Y PULPA DE CACAO PARA LA PRODUCCIÓN DE PECTINAS. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 1(2), pp.45–66.
- García Ríos, M., 2008. Biosorción de cadmio con raspo de uva. Aproximación a la monitorización del proceso mediante sensores químicos. *Universidad Politécnica de Cataluña*, pp.1–101.
- Goertzen, S.L. et al., 2009. Standardization of the Boehm titration . Part I . CO₂ expulsion and endpoint determination. *Science Direct*, 8, pp.0–9.
- Hansen, H.K., Arancibia, F. & Gutiérrez, C., 2010. Adsorption of copper onto agriculture waste materials. , 180, pp.442–448.
- Hidalgo Vazquez, A., 2010. BIOSORCIÓN DE PLOMO Y CADMIO MEDIANTE EL APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE MADERA ASERRIN DE PINO Y EXTRACTOS DE ALGAS MARINAS ALGINATO DE CALCIO. , p.83.
- Ho, Y.S. & McKay, G., 1999. Pseudo-Second Order Model for Sorption Process. *Process Biochemistry*, 34(August 2017), pp.451–465.
- Izquierdo, M., 2010. *Eliminación Del Metales Pesados En Aguas Mediante Bioadsorción. Evaluación De Materiales Y Modelación Del Proceso.* , Universidad de Valencia, pp.1-352.
- Jaramillo Sanchez, M.T. & Vera Barros, S.E., 2012. TRANSFORMACIÓN DE PET MEDIANTE HIDRÓLISIS ÁCIDA Y bacillus subtilis PARA OBTENER MATERIALES CON CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE METALES PESADOS COMO COBRE Y MERCURIO. , p.92.
- Karthikeyan, S., Balasubramanian, R. & Iyer, C., 2007. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp . for the biosorption of Cu (II) from aqueous solutions. *Science Direct*, 98, pp.452–455.
- Lara, J. et al., 2016. Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista ION*, 29, pp.113–124.
- Lazo, J. et al., 2008. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS ORGANOFÍLICAS Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTES DEL FENOL. *Soc Quím Perú*, 1, pp.3–19.
- López Clemente, X.A. et al., 2015. Propiedades físicas , químicas y biológicas de tres residuos agrícolas compostados. *Ciencia Ergo Sum*, 22, pp.145–152.
- Lugo Lugo, V. et al., 2012. Biosorption of Cr (III) and Fe (III) in single and binary systems onto pretreated orange peel. *Journal of Environmental Management*, 112, pp.120–127. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.07.009>.
- Maldonado Hódar, F. et al., 2011. Química superficial de los materiales de carbón. , 20, pp.1–6.
- Manzoor, Q. et al., 2013. Organic acids pretreatment effect on *Rosa bourbonia* phyto-biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous media. *Bioresource Technology*, 132, pp.446–452. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.156>.
- Martín, M.Á., 2008. *Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados,*
- Martinez Nodal, P. et al., 2014. Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos. *Afinidad*, 565(53), pp.57–62.



- Meunier, N. et al., 2003. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. , 90, pp.255–263.
- Morales, D. & Ruiz, K., 2008. Determinacion de la capacidad de remocion de cadmio, plomo y niquel por hongos de la podredumbre blanca inmovilizados. *Pontificia Univiersidad Javeriana*, p.139.
- Moreno Piraján, J.C., Giraldo, L. & Gonzalez, J.F., 2011. Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isotermas y cinéticas de adsorción. *Afinidad*, 554, pp.290–295.
- Muñoz Torres, M., 2007. "REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS RESIDUALES UTILIZANDO UNA MACRÓFITA ACUÁTICA (ELEOCHARIS ACICULARIS) MUERTA.", Universidad Autónoma de Querétaro, pp. 1-138.
- Nordberg, G. et al., 2001. Metales: propiedades químicas y toxicidad. *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, pp.1–76.
- Pehlivan, E., Altun, T. & Parlayici, S., 2012. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, 135(4), pp.2229–2234. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.017>.
- Pesántez, J., 2014. "Estudio Del Proceso De Depuración De Aguas Residuales Industriales Provenientes De Empresas Mineras.". *Universidad de Cuenca*, p.113.
- Pinzón Bedoya, M.L. & Vera Villamizar, L.E., 2009. MODELAMIENTO DE LA CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE Cr (III) USANDO CÁSCARA DE NARANJA. , 160, pp.95–106.
- Plaza Cazón, J., 2012. " Remoción de metales pesados empleando algas marinas." , Universidad Nacional de la Plata, p.166.
- Pozo Gacía, C., 2011. APROVECHAMIENTO DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR EN LA FABRICACIÓN DE BLOQUES ECOLÓGICOS PARA MAMPOSTERÍA LIVIANA. , p.30.
- Ríos Elizalde, P., 2014. CINÉTICA DE BIOADSORCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO CÁSCARA DE BANANO MADURO EN POLVO, Universidad Técnica de Machala. , p.107.
- Roca Alarcón, G. et al., 2006. CARACTERIZACIÓN DEL BAGAZO DE LA CAÑA DE AZÚCAR. PARTE I: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS. *Enc. Energ. Meio Rural*, 6, pp.1–10.
- Rocha Castro, E., 2000. Espectrometría de Absorción Atómica. , pp.123–203.
- Rojas, H.A. et al., 2012. Aplicación del Modelo de Bohart y Adams en la Remoción de Mercurio de Drenajes de Minería por Adsorción con Carbón Activado. *Informacion Tecnologica*, 23(3), pp.21–32.
- Romero, C. & Zambrano, A., 2012. Análisis de azúcares en pulpa de cacao por colorimetría y electroforesis capilar. *Revista Científica UDO Agrícola*, 12(4), pp.906–913.
- Ronda, A. et al., 2013. Effect of lead in biosorption of copper by almond shell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(3), pp.466–473.
- Ronda Gálvez, A., 2016. Preparación y aplicación de biosorbentes activados químicamente para la eliminación de plomo de medios acuosos., España, p. 241.
- Rosique, M., 2013. Bioadsorción de cadmio por biomasa de Opuntia. *Universidad Politécnica de Cartagena*, p.124.
- Sandoval Ibarra, F., López-Cervantes, J. & Gracia Fadrique, J., 2015. Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4), pp.307–313. Available at:




- <http://dx.doi.org/10.1016/j.eq.2015.03.002>.
- Senthilkumar, P. et al., 2010. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell. *DES*. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.003>.
- Srivastava, S. & Goyal, P., 2010. *Novel Biomaterials: Decontamination of Toxic Metals from Wastewater*, Springer Science & Business Media.
- Tenorio, G., 2006. Caracterización de la biosorción del cromo con hueso de aceituna. , pp.1–309.
- Venkata Subbaiah, M. et al., 2011. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto *Trametes versicolor* biomass. *Desalination*, 276(1–3), pp.310–316. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.067>.
- Vera, L. et al., 2016. Desarrollo de materiales sorbentes para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales mineras. , Universidad de Cuenca , pp.135–139.
- Villanueva, C., 2007. Biosorción De Cobre (II) Por Biomasa Pretratada De Cáscara De Citrus Sinensis (Naranja), Citrus Limonium(Limón) Y Opuntia Ficus(Palmeta De Nopal). , p.74. Available at: <http://www.slideshare.net/franknow/biosorcion-de-cobre-ii-por-biomasa-pretratada-de-cascara-de-naranja>.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy*, 1(71), 179-190.
- Wase, J. & Forster, C., 1997. Biosorbents for metal ions. In *Biosorbents for metal ions*. London.
- Yao, Z.Y., Qi, J.H. & Wang, L.H., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu(II) onto chestnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1–3), pp.137–143.
- Yargic, A.S. et al., 2015. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *Journal of Cleaner Production*, 88, pp.152–159.



ANEXOS

CERTIFICADO DEL LABORATORIO:

Certificate of Analysis Page 1 of 1

 **Fisher Scientific**

1 Reagent Lane
Fair Lawn, NJ 07410
201.796.7100 tel
201.796.1329 fax


Certificate of Analysis

Fisher Scientific's Quality System has been found to conform to Quality Management System Standard ISO9001:2008 standard by SAI Global Certificate Number CERT - 0064970

This is to certify that units of the above mentioned lot number were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Fisher Scientific expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Certain products (USP/CC/NF/EP/BP/JP grades) are sold for use in food, drug, or medical device manufacturing. Fisher does not claim regulatory coverage under 21 CFR nor maintain DMF's with the FDA. The following are the actual analytical results obtained:

Catalog Number	C493	Quality Test / Release Date	2/21/2014
Lot Number	140256		
Description	CUPRIC SULFATE, CERTIFIED, A.C.S.		
Country of Origin	United States	* Suggested Retest Date	Feb-2019
Chemical Origin	Inorganic-non animal		
BSE/TSE Comment	No animal products are used as starting raw material ingredients, or used in processing, including lubricants, processing aids, or any other material that might migrate to the finished product.		


Result name	Units	Specifications	Test Value
APPEARANCE		REPORT	Fine, Blue Crystals
ASSAY	%	Inclusive Between 98.0 - 102.0	100.2
CALCIUM	%	<= 0.005	<0.0050
CHLORIDE	%	<= 0.001	<0.0010
IDENTIFICATION	PASS/FAIL	= PASS TEST	PASS TEST
INSOLUBLE MATTER	%	<= 0.005	<0.005
IRON (Fe)	%	<= 0.003	<0.0030
NICKEL (Ni)	%	<= 0.005	<0.0050
NITROGEN COMPOUNDS	%	<= 0.002	<0.0020
POTASSIUM (K)	%	<= 0.01	<0.010
SODIUM (Na)	%	<= 0.02	<0.020

 CERTIFIED BY

Edgar E. Hane
Lab Manager Fair Lawn

Note: The data listed is valid for all package sizes of this lot of this product, expressed as an extension of this catalog number listed above. If there are any questions with this certificate, please call Chemical Services at (800) 227-6701.
*Based on suggested storage condition.

RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS:

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1391-1395 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

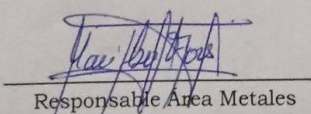
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (5) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAJO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-04-20

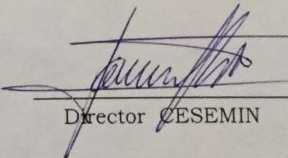
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1 Ba	18,5
MUESTRA 2 Ba	30,3
MUESTRA 3 Ca	5,7
MUESTRA 4 Ca	4,4
MUESTRA 5 So	50,0

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-03-31


 Responsable Area Metales


 Director CESEMIN


cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

Email: cesemin@ucuenca.edu.ec

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1396-1408 Hoja 1 de 2
--	------------------------------	---------------------------------

CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (13) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-04-20

ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	49,25
MUESTRA 2	44,83
MUESTRA 3	10,85
MUESTRA 4	45,85
MUESTRA 5	34,30
MUESTRA 6	6,05
MUESTRA 7	45,30
MUESTRA 8	6,35
MUESTRA 9	4,90
MUESTRA 10	46,33
MUESTRA 11	0,20
MUESTRA 12	1,80
MUESTRA 13	0,60

OBSERVACIONES:


1. Método: Lectura por Absorción Atómica
2. Fecha de recepción de muestra: 2017-04-07

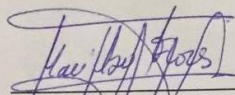
Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

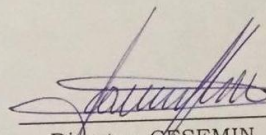
FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín - Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>



 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1396-1408 Hoja 2 de 2
--	------------------------------	---------------------------------


Responsable Área Metales



Director CESEMIN

cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.
El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzain- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1419-1425 Hoja 1 de 1
---	------------------------------	---------------------------------

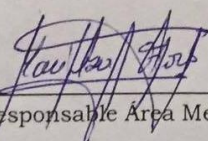
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (7) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-05-03

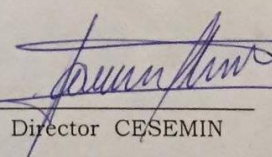
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	2,06
MUESTRA 2	2,11
MUESTRA 3	14,00
MUESTRA 4	15,80
MUESTRA 5	112,10
MUESTRA 6	126,10
MUESTRA 7	280,40

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-04-21


 Responsable Área Metales



 Director CESEMIN

cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1426-1432 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

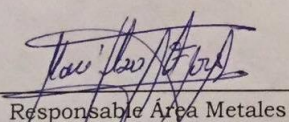
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (7) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAJO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-05-03

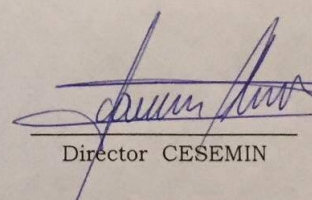
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	21,1
MUESTRA 2	3,02
MUESTRA 3	2,75
MUESTRA 4	1,16
MUESTRA 5	1,35
MUESTRA 6	39,4
MUESTRA 7	43,3

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-04-28


 Responsable Área Metales


 Director CESEMIN


cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.

Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1434-1441 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

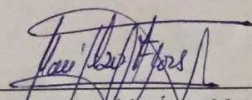
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (8) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-05-10

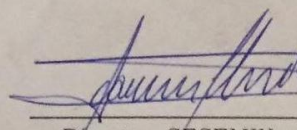
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	1,29
MUESTRA 2	1,50
MUESTRA 3	1,26
MUESTRA 4	1,17
MUESTRA 5	47,70
MUESTRA 6	47,40
MUESTRA 7	35,83
MUESTRA 8	38,17

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-05-05


 Responsable Área Metales



 Director CESEMIN

cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1442-1453 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

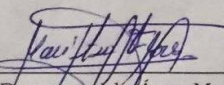
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (12) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-05-25

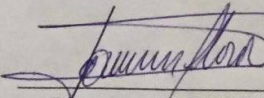
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	4,31
MUESTRA 2	3,81
MUESTRA 3	3,01
MUESTRA 4	3,21
MUESTRA 5	2,04
MUESTRA 6	2,50
MUESTRA 7	2,18
MUESTRA 8	2,11
MUESTRA 9	1,72
MUESTRA 10	1,68
MUESTRA 11	1,35
MUESTRA 12	1,38

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-05-12


 Responsable Área Metales



 Director CESEMIN

cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del CESEMIN.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra, incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>

 CESEMIN Centro de Servicios y Análisis de Minerales Metálicos y No Metálicos UNIVERSIDAD DE CUENCA	REPORTE DE RESULTADOS	N° RMG 1454-1459 Hoja 1 de 1
--	------------------------------	---------------------------------

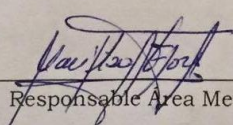
CLIENTE: XIMENA MACHADO
MUESTRA: AGUA (6) DE TESIS BIOSORCIÓN DE Cu CON BAGAZO DE CAÑA Y CÁSCARA DE CACAO
FECHA: 2017-05-25

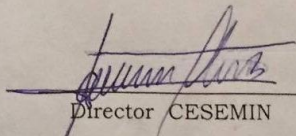
ANÁLISIS QUÍMICO

MUESTRA	Cu mg/L
MUESTRA 1	1,57
MUESTRA 2	1,60
MUESTRA 3	1,59
MUESTRA 4	1,54
MUESTRA 5	1,40
MUESTRA 6	1,51

OBSERVACIONES:

- Método: Lectura por Absorción Atómica
- Fecha de recepción de muestra: 2017-05-19


Responsable Área Metales


Director CESEMIN

cc. archivo
mfz

Notas: Este informe sólo afecta a los objetos sometidos a ensayo.
 Este el informe no deberá reproducirse más que en su totalidad, previa autorización escrita del **CESEMIN**.
 El laboratorio no se responsabiliza del muestreo, los análisis se efectúan sobre la muestra entregada por el cliente.
 Los datos sobre la muestra. Incluido el nombre, son proporcionados por el cliente y son de su entera responsabilidad.

FMC2302-01

Universidad de Cuenca, sector Balzaín- Telefax: (07) 4089561 Email: cesemin@ucuenca.edu.ec
 Cuenca - Ecuador
<http://rai.ucuenca.edu.ec/cesemin/>



TABLAS DE LOS ANÁLISIS:

Evaluación del mejor biosorbente.

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	1Ba	4.182	4.346	34.3	25.19	2.31
2	2Ba	4.043	4.374	30.3	33.91	3.11
3	3Ca	4.043	4.955	5.7	87.57	8.03
4	4Ca	4.043	5.955	4.4	90.40	8.29

Efecto de la variación del pH.

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	2O - Solución Original	2.809	2.908	49.25	-	-
2	2B - Bagazo	2.809	3.129	44.83	8.97	0.88
3	2C - Cacao	2.809	5.550	10.85	77.97	7.68
4	4O - Solución Original	4.182	4.400	45.85	-	-
5	4B - Bagazo	4.182	4.346	34.30	25.19	2.31
6	4C - Cacao	4.182	5.510	6.05	86.80	7.96
7	6O - Solución Original	6.039	5.769	45.30	-	-
8	6C1 - Cacao	6.039	6.340	6.35	85.98	7.79
9	6C2 - Cacao	6.039	6.324	4.90	89.18	8.08
10	8O - Solución Original	8.274	7.506	46.33	-	-
11	8F - Filtrado	8.274	7.225	0.20	99.57	-
12	8C1 - Cacao	8.274	7.201	1.80	96.11	8.91
13	8C2 - Cacao	8.274	6.995	0.60	98.70	9.15

Efecto de la variación de la concentración del metal.

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	VC1 - 25mg/L	4.386	5.573	2.06	90.24	3.81
2	VC2 - 25mg/L	4.386	5.552	2.11	90.00	3.80
3	CC1 - 100mg/L	4.005	4.945	14.00	84.94	15.79
4	CC2 - 100mg/L	4.005	5.020	15.80	83.00	15.43
5	TC1 - 300mg/L	4.195	4.389	112.10	60.02	33.66
6	TC2 - 300mg/L	4.195	4.405	126.10	55.03	30.86
7	Solución Original - 300mg/L	4.030	4.030	280.40	-	-

Efecto de la variación en la concentración del biosorbente, en solución concentrada de 25mg/L de Cu (II).

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	Solución Original - 25mg/L	4.07	4.07	21.10	-	-
2	0.3BC1	4.07	5.53	3.02	85.69	6.03
3	0.3BC2	4.07	5.61	2.75	86.97	6.12
4	1BC1	4.07	6.16	1.16	94.50	1.99
5	1BC2	4.07	6.10	1.35	93.60	1.98
1	1.5BC1	4.16	6.50	1.29	93.89	1.32
2	1.5BC2	4.16	6.66	1.50	92.89	1.31
3	2BC1	4.16	6.53	1.26	94.03	0.99
4	2BC2	4.16	6.56	1.17	94.45	1.00

Efecto de la variación en la concentración del biosorbente, en solución concentrada de 300mg/L de Cu (II).

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
6	1BC1 - 300mg/L	4.19	5.03	39.40	85.95	24.10
7	1BC2 - 300mg/L	4.19	4.95	43.30	84.56	23.71
5	3BC1 - 300	4.37	6.10	47.70	82.99	6.58
6	3BC2 - 300	4.37	6.15	47.40	83.10	6.58
7	5BC1 - 300	4.37	6.60	35.83	87.22	3.86
8	5BC2 - 300	4.37	6.32	38.17	86.39	3.88

Efecto de la variación del tiempo de contacto.

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	5C1	4.07	6.80	4.32	79.53	1.68
2	5C2	4.07	6.62	3.80	81.99	1.73
3	10C1	4.07	6.63	3.01	85.73	1.81
4	10C2	4.07	6.86	3.20	84.83	1.79
5	20C1	4.07	6.57	2.04	90.33	1.91
6	20C2	4.07	6.75	2.50	88.15	1.86
7	30C1	4.15	6.76	2.18	89.67	1.89
8	30C2	4.15	6.75	2.11	90.00	1.90
9	50C1	4.15	6.72	1.72	91.85	1.94
10	50C2	4.15	6.61	1.68	92.04	1.94
11	180C1	4.15	6.77	1.35	93.60	1.98
12	180C2	4.15	6.81	1.38	93.46	1.97

Efecto de la variación de la temperatura.

COD. LAB	COD. MUESTRA	pH INICIAL	pH FINAL	RESULTADOS Cf (mg/L)	% REMOCION	qT (mg/g)
1	35C1	4.10	6.60	1.57	92.56	1.95
2	35C2	4.10	6.66	1.60	92.42	1.95
3	40C1	4.10	6.69	1.59	92.46	1.95
4	40C2	4.10	6.69	1.54	92.70	1.96
5	45C1	4.10	6.67	1.40	93.36	1.97
6	45C2	4.10	6.65	1.51	92.84	1.96

Datos para calcular la Isoterma de Langmuir y Freundlich.

VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL METAL		
Concentración Inicial (Ci)	Concentración Final (Ce)	qT (mg/g)
21.10	2.09	3.80
45.85	5.38	8.09
92.95	14.90	15.61
280.40	119.10	32.26



Datos para el cálculo del modelo Pseudo Primer Orden, Segundo Orden y Elovich.

VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CONTACTO		
Tiempo (min)	Concentración Final (C_e)	qT (mg/g)
0	21.10	0.00
5	4.06	1.70
10	3.11	1.80
20	2.27	1.88
30	2.15	1.90
50	1.70	1.94
60	1.26	1.98
180	1.37	1.97