

104

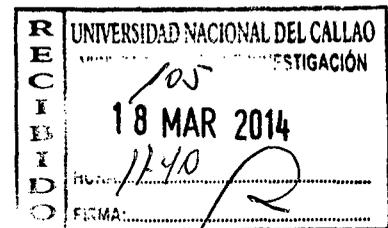
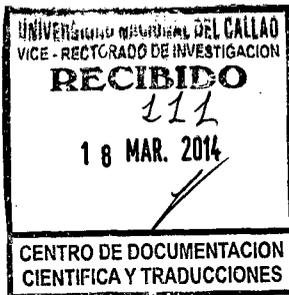


ABR 2014

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA SALUD



INFORME FINAL DEL PROYECTO DE INVESTIGACION

“DISEÑO DE UN BIOFILTRO A BASE DEL ALGA ROJA COCHAYUYO (*CHONDRACANTHUS CHAMISSOII*) PARA LA REMOCIÓN DE CROMO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA DEL CURTIDO”

AUTORA: Mg Qca. ANA LUCY SICCHA MACASSI

PERIODO DE EJECUCIÓN: Del 01 Marzo del 2012 al 28 Febrero del 2014

Resolución de aprobación N° 306-2012-R

CALLAO – 2014

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	6
I.- INTRODUCCIÓN	7
1.1 Problema de Investigación	7
1.2 Importancia y justificación de investigación	8
II.- MARCO TEÒRICO	10
2.1. Antecedentes de la investigación del estudio	10
2.2. Marco Conceptual	20
2.3. Bases Teóricas	30
2.4. Definición de términos	34
III.- MATERIALES Y METODOS	39
3. 1. Materiales utilizados en la investigación	39
3. 2. Población y Muestra	39
3. 3. Métodos Estadísticos	40
3. 4. Metodología	40
IV.- RESULTADOS	42
V.- DISCUSIÓN	55
VI.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
APÉNDICES	
ANEXOS	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 2.1	Capacidades de adsorción de metales pesados para biomasa con diferentes materiales como soporte. BM: Biomasa C: Carbón activado	16
Tabla N° 2.2	Capacidad de Adsorción por algas marinas (mg metal/g biomasa seca).	17
Tabla N° 2.3	Límites máximos establecidos por el Ministerio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Colombiano para efluentes.	18
Tabla N° 2.4	Relación entre sectores industriales que usan cromo y el tipo de compuestos de cromo usados.	19
Tabla N° 2.5	Sectores industriales y su porcentaje de consumo de cromo	20
Tabla N° 2.6	Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales	23
Tabla N° 2.7	Características de medios filtrantes para biofiltración	25
Tabla N° 2.8	Modelos cinéticos Adsorción	32
Tabla N° 4.1	Proceso de linealización isoterma de Langmuir	46
Tabla N° 4.2	Capacidad de biosorción del cromo, en el Cochayuyo (<i>chondracanthus chamissoi</i>)	47
Tabla N° 4.3	Proceso de linealización isoterma de Freundlich	48
Tabla N° 4.4	Análisis del de ANOVA de la capacidad de absorción del Cr en función del tiempo	50
Tabla N° 4.5	Análisis del de ANOVA de la capacidad de absorción del Cr en función del pH	51
Tabla N° 4.6	Regresión de la capacidad de absorción del Cr PH y el tiempo	51

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro N° 2.1	Ventajas y Desventajas de la bioremediación	27
Cuadro N° 2.2	Ventajas y desventajas de la fitoremediación con respecto a otros métodos de remediación	29
Cuadro N° 4.1	Capacidad de adsorción según pH	43
Cuadro N° 4.2	Capacidad de adsorción según masa de alga	43
Cuadro N° 4.3	Capacidad de adsorción según tiempo	44
Cuadro N° 4.4	Influencia de la masa del alga en la biosorción cromo	45

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico N° 2.1	Ciclo del cromo	22
Gráfico N° 4.1	1/q según 1/ce cromo	46
Gráfico N° 4.2	log q según log ce de cromo en el Cochayuyo (<u><i>chondracanthus chamissoi</i></u>)	47
Gráfico N° 4.3	Prueba de normalidad	52
Gráfico N° 4.4	Residuales del tiempo	53
Gráfico N° 4.5	Residuales del pH	53
Gráfico N° 4.6	Valores de q por tiempo	54



RESUMEN

La utilización de materiales biológicos como medios de biosorción, son una alternativa eficiente para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados. Entre los materiales más promisorios para la remoción de metales pesados (Cromo) se encuentra la biomasa de algas, ya que es un material abundante, fácil de obtener y presenta sitios ligantes de iones metálicos.

La presente investigación tiene por objetivo general: Diseñar un biofiltro a base de alga (*Chondracanthus chamissoi*) eficaz para la remoción de cromo en efluentes de la industria del curtido y como objetivos específicos: Evaluar las características del medio filtrante y Determinar las características de adsorción del alga (*Chondracanthus chamissoi*).

El tipo de investigación es experimental, considerado también de intervención, prospectivo, longitudinal analítico porque caracteriza los resultados de biosorción de muestras de algas en su contenido de plomo, cromo y cadmio de una solución patrón como grupo control.

De la aplicación de las Isotermas de Langmuir adsorción se obtuvieron un, 107.5 mg de Cr /g de alga.

Los resultados del tema de investigación a nivel de laboratorio serán en beneficio en la prevención de contaminación cromo que produce en la salud.

I.- INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

Diversos metales pesados bajo su forma iónica son descargados a ríos y mares provenientes de industrias metal – mecánica y metalurgia entre otras sin ningún control ambiental, sobrepasando los valores máximos permisibles dadas por la legislación peruana Ley de Recursos Hídricos N° 29338 y legislaciones internacionales. Esto ha motivado a organizaciones de control ambientales establecer normas de descarga cada vez más estrictas.

Durante las últimas dos décadas se han desarrollado fitotecnologías para la remoción de metales traza del agua, utilizando macrofitas flotantes y enraizadas.

Existen diferentes tecnologías que hacen frente a este tipo de desechos tóxicos (mediante la remoción de los iones que contienen), entre las que destacan: precipitación, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrodiálisis y electrólisis.

Desafortunadamente, el alto costo de instalación y mantenimiento de dichas tecnologías impide adoptarlas en las pequeñas empresas peruanas. Se estima que en Lima existen 7 mil Industrias y 45 mil comercios relacionados a los rubros de camales, textiles, metalmecánica, supermercados, cerámicos, industria de cueros, bebidas gaseosas, bebidas alcohólicas, pinturas, productos alimentarios, empresas pesqueras, papeleras, crianza de animales, restaurantes, lavanderías, entre otros.

En consecuencia, el sector productivo que trabaja con metales pesados sigue generando descargas acuosas de desecho altamente contaminantes.



¿Será el diseño de un biofiltro a base de alga una alternativa de control de nivel de cromo en efluentes de la industria del curtido?

Objetivo

Diseñar un biofiltro a base de alga eficaz para la remoción de cromo en efluentes de la industria del curtido.

Objetivos Específicos

Evaluar las características del medio filtrante.

Determinar las características de adsorción del alga (*Chondracanthus chamissoi*)

1.2 Importancia y Justificación de la Investigación

Los procesos de remoción de metales por biomateriales están basados en la natural y fuerte afinidad de sus componentes celulares por los iones metálicos. En estos procesos, el uso de sistemas inactivos puede presentar varias ventajas, ya que éstos no requieren de un pretratamiento con nutrientes para mantener su actividad. Estudios realizados con algas inmovilizadas también han probado ser de utilidad en la remoción y recuperación de metales en sistemas continuos.

Si bien es cierto que algunos metales pesados son esenciales para el crecimiento como el sodio, magnesio, calcio, cobre, zinc, pero también se ha reportado que tienen efectos tóxicos sobre las células, principalmente como resultado de su capacidad para alterar o desnaturalizar las proteínas, es por eso el abatimiento de la contaminación por metales pesados tóxicos.

Las algas (*Chondracanthus chamissoi*) – Cochayuyos, serán una alternativa de control de Cromo en residuos líquidos textil previniendo así daños a la Salud.

Los riesgos sobre la salud asociados a la exposición a cromo dependen del estado de oxidación en que se encuentre. El cromo metal y los compuestos de Cr (III) no son considerados un riesgo debido a su nula o baja toxicidad, mientras que el Cr (VI) es tóxico en animales y humanos si se inhala o se ingiere oralmente, y también en planta, debido a su alta movilidad y solubilidad en fase acuosa con respecto al Cr (III).

II.- MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes de la investigación del estudio

Materiales orgánicos usados para la remoción de cromo

Entre los materiales utilizados para la bioadsorción de cromo tenemos:

Residuos de materiales carbonosos como llantas y neumáticos , la soja , aserrín de arce;), cáscara de bengal, cáscara de maní (, agujas de pino, corteza de pino, piña, hojas de roble, aserrín, cáscara de nuez, cascará de cacahuate, paja de arroz , cáscara de arroz, cáscara de plátano, residuos de té verde, biomasa de hongos de *Rhizopus*, algas marinas, biomasa de *Ecklonia*, *Sargassum* y *Enteromorpha*, el carbón activado a partir de un material lignocelulósico por tratamiento térmico, salvado de trigo, hojas de café, hojas de la *Talinum triangulare*, semilla de *Annonasquamosa* ; entre los dos bioadsorbentes que reportan gran capacidad de remoción de cromo hexavalente son la cáscara de naranja y el quito sano (Garce, Coavas, Garzon, Gonzalez,2012).

Otros materiales usados para la remoción de metales pesados:

Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa (Reyes, Cerino, 2006).

Este artículo presenta las últimas publicaciones de investigaciones de remoción metales pesados de efluentes industriales destacando la capacidad de adsorción del carbón activado cuando se lleva a cabo una modificación biológica de mismo con biomasa.

Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: optimización de las variables del proceso (Calero, Blázquez, 2012)

Este trabajo aborda el estudio del proceso de biosorción para la eliminación de cobre presente en aguas residuales utilizando corteza de pino como biosorbente. El modelo ha optimizado de forma aceptable la biosorción de cobre utilizando corteza de pino en una columna de lecho fijo. Los resultados mostraron altos coeficientes de regresión ($R^2 = 95,66\%$ y $R^2 = 95,03\%$ para el porcentaje retenido y la capacidad de biosorción de cobre, respectivamente) y bajos valores de las desviaciones estándar, lo que indica un buen ajuste de los datos experimentales. Con un 100% de cobre retirado a condiciones de operación de 40mg/L de concentración inicial un caudal de 2mL/min y una altura de relleno de 13,4 cm, encontrando diferencia entre los modelos ejecutados.

Estudios preliminares de la biomasa seca de *Eichornia crassipes* como absorbente de plomo y cromo en aguas (Atehortua, Gartner, 2013)

La *Eichornia crassipes* planta acuática conocida como lirio, Jacinto y buchón de agua puede utilizarse para adsorción de plomo y cromo, posee una constitución de lignocelulosa que la hace altamente hidrofílica no requiere tratamiento anterior se propone además la incineración después de la adsorción.

Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón (Pájaro, Díaz 2012)

En este estudio se utilizó quitosano para la remoción de cromo hexavalente a partir de muestras de aguas residuales del proceso de

galvanizado (cromado) de una industria de Cartagena. Se realizó por un proceso discontinuo, a un pH óptimo encontrado en este estudio de 2.0 y una temperatura de 26°C. La cinética de adsorción fue estudiada mediante el uso de la isoterma de Langmuir, siendo la capacidad máxima de adsorción (Q_{max}) de 200 mg/g. La remoción de cromo hexavalente a partir de las muestras de agua residuales fue del 99.98%.

Desarrollo de un sistema de biofiltración con bacterias proteolíticas y amilolíticas inmovilizadas utilizando subproductos del benéfico de café (Algeciras, Barrera, 2012)

La inmovilización se realizó con bacterias amilolíticas y proteolíticas aisladas y caracterizadas a partir de muestras de aguas provenientes del tratamiento anaeróbico de fincas cafeteras y de la planta piloto de Cenicafé. Así mismo se aislaron bacterias con igual capacidad enzimática a partir de pilas de compost obteniendo un total de siete cepas correspondientes a Bacillos liqueniformis con una actividad amilolítica de 12289 UA/min; *Bacillus megatherium* de 9890 UA /min y *Brevibacterium* sp. de 3433 UP /min. La inmovilización de las células se llevó a cabo en columnas de 50 cm de alto por 3.5 cm de diámetro, empleando diferentes subproductos de café pergamino como borra, cascarilla de café y película plateada y sus respectivas mezclas, utilizando carbón activado como control de inmovilización por adsorción. El soporte seleccionado en este estudio fue la mezcla de borra 25% cascarilla de café 25% y carbón activado 50% con una remoción de 88.6 DQO sobre el valor obtenido postratamiento anaeróbico, a las 36 h. Las condiciones del experimento fueron flujo 2.5 mL/min; temperatura entre 22-24 °C y pH 7.0 ± 0.2.

Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones (Cuizano, Navarro, 2008)

La biosorción, por medio de biomateriales de desecho de algas marinas, hongos, bacterias y levaduras, es considerada como una biotecnología rentable y de gran aplicabilidad para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales conteniendo baja concentración de metales pesados en el orden de 1 a 100 mg/L. El artículo destaca la capacidad de los biosorbentes como, las algas marinas que han destacado por su rentabilidad eficiencia y selectividad por metales pesados, detalla además las propiedades químicas y mecánicas de las algas marinas con elevada afinidad por metales pesados, principalmente los divalentes. Finalmente, se comparó la biosorción de diferentes metales por algas marinas con la de otros biomateriales al igual que las técnicas de mayor uso en biosorción y caracterización de biosorbente.

Diseño de un birreactor aerobio para la reducción de cromo hexavalente presente en lixiviados de residuos peligrosos (Rodríguez, Cuevas, 2010)

El artículo presenta resultados obtenidos de las pruebas de reducción de cromo hexavalente en aguas residuales. El objetivo del proyecto fue obtener los parámetros de diseño de un birreactor para el tratamiento de lixiviados con Cr (VI). La experimentación se llevó a cabo en tres reactores con capacidad de 3.5 L donde se colocó agua residual con 50 ppm de Cr (VI) y biomasa. Se evaluó la influencia del pH, el inóculo de biomasa y el tipo de agua residual sobre la capacidad y velocidad de reducción del Cr (VI). Se encontró que a pH de 3, la reducción es más eficiente. También se observó que el inóculo de biomasa al sistema no mejora la velocidad de reducción.

Se concluyó que los efluentes con altas concentraciones de materia orgánica favorecen la reducción química del Cromo (VI).

Diseño de un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros (Higuera, Arroyave, Flórez, 2009)

La aplicación de la bioadsorción en la purificación de aguas residuales presenta un gran potencial, pues las biomasas naturales, se pueden obtener en grandes cantidades, son baratas y pueden remover selectivamente Cromo (VI) de soluciones acuosas. El artículo permite concluir que la biomasa es una buena alternativa para la implementación de filtros con la capacidad de remover el Cr (VI) de soluciones acuosas a flujo continuo.

(Boddu V. et al. 2003), llevaron a cabo estudios preparando un nuevo biosorbente, el cual consistía de soportes de alúmina cerámica recubiertos con quitosán. Los estudios realizados tenían como fin el de evaluar la influencia del pH y de la adsorción de los iones sulfato y clorato sobre la eliminación de Cr (VI) en soluciones sintéticas y de campo. La comparación de los resultados mostró que el complejo de quitosán tiene una mayor capacidad de adsorción de cromo con respecto a otros tipos de biosorbente encontrados en la literatura. La isoterma de Langmuir fue utilizada para modelar los datos experimentales obteniéndose un valor máximo de 153.8 mg/g de quitosán.¹⁰

(Días M.A. et al, 2002), efectuaron pruebas de remoción de metales pesados (Ni^{2+} , Cr^{6+} u Fe^{2+}) utilizando *Aspergillus terreus* suspendido en una matriz de poliuretano. Las capacidades de adsorción máxima obtenidas fueron 164.5, 96.5 y 19.6 mg/g de biomasa de hierro, cromo y níquel, respectivamente.¹¹

(**Ushida M. et al. 2001**), realizaron pruebas experimentales utilizando carbón activado como soporte para determinar la capacidad de adsorción de hierro en presencia de cloroformo. Las máximas capacidades de adsorción reportadas fueron de 18.5 mg Fe/g de C y de 10.4 mg Cloroformo/g de C utilizando soluciones iniciales conteniendo 1.5 mg Fe (III)/L y 1.0 mg Cloroformo/L.⁸

(**Quintelas C. y Tavares T. 2001**), estudiaron la biosorción de metales pesados por una cepa de *Arthrobacter viscosus* inmovilizada en carbón activado granular en un reactor de lecho fijo. En las pruebas realizadas en el reactor, un tiempo de residencia de 1.2 min y concentraciones iniciales (4-11 mg de metal/L) de Cr (VI) y Cd (II), fueron utilizadas, obteniéndose remociones comprendidas entre 50-100% y 20-100%, respectivamente. Para las concentraciones iniciales de 10 mg Cr/L y 11 mg Cd/L, la cantidad final adsorbida fue de 8.5 mg de Cr/g de biosorbente y 4.2 mg de Cd/g de biosorbente, respectivamente.¹²

(**Rivera-Utrilla J. Et al, 2003**), efectuaron experimentos de biosorción de metales pesados (Pb, Cd y Cr) utilizando una cepa de *Escherichia coli* sobre un soporte de carbón activado. Los valores de la capacidad de adsorción alcanzados fueron de 26.4, 7.7 y 3.3 mg de metal adsorbido/g biosorbente, para el Pb(II), Cd(II) y Cr(VI), respectivamente.¹³

Tabla N° 2.1

Capacidades de adsorción de metales pesados para biomasa con diferentes materiales como soporte.

BM: Biomasa C: Carbón activado

TIPO DE BIOMASA Y DE SOPORTE	METAL	PH	T(°C)	QUÍMICO AÑADIDO	RESULTADOS
Quitósán inmovilizado en alúmina cerámica. ¹⁰	Cr(VI)	2-12	25	No aplica	La capacidad máxima de adsorción de Cr(VI) utilizando el modelo de Langmuir fue de 153.85 mg de metal adsorbido/g quitósán.
<i>Aspergillus terreus</i> fijado en una matriz de poliuretano. ¹¹	Ni(II) Cr(VI) Fe(III)	1	25	Glucosa	Las capacidades máximas de adsorción del hierro, cromo y níquel fueron de 164.5, 96.5 y 19.6 mg/g de BM, respectivamente.
<i>Arthrobacter viscosus</i> inmovilizada en carbón activado granular. ¹²	Cr(VI) Cd(II)	6	25	No aplica	La cantidad final adsorbida fue de 8.5 mg Cr/gC y de 4.2 mg Cd/gC partiendo de una concentración inicial de 10 mg Cr/L y 11mg Cd/L.
<i>Escherichia coli</i> inmovilizada en carbón activado. ¹³	Cr(VI) Cd(II) Pb(II)	6.6– 7.5	25	NaCl, MgCl, NaNO ₃ , CaCl ₂	La adsorción de Pb(II) 26.4 mg/g y Cd(II) 7 mg/g fue mejorada al inmovilizar la cepa en carbón activado. La capacidad de adsorción de Cr(VI) 3.3 mg/g disminuyó al inmovilizar el microorganismo.

Fuente: E. Reyes 2006

Tabla 2.2

Capacidad de Adsorción por algas marinas (mg metal/g biomasa seca)

METAL	ALGA MARINA	q ^a
Pb	Ulva Patuca	126.5
Pb	Sargassum natans	238.0
Pb	Sargassum hystrix	285.0
Pb	Cladophora fascicularis	198.5
Pb	Padina sp.	259.0
Pb	Gracillaria sp.	93.2
Pb	Sargassum vulgare	248.6
Pb	Undaria pinnatifida	403.0
Cd	Ascophyllum nodosum	529.4
Cd	Lessonia trabeculata	120.5
Cd	Ascophyllum nodosum	248.23
Cd	Spirulina sp	355.0
Cd	Padina sp	84.3
Cd	Ulva spp. (pre-tratado)	90.7
Cd	Sargassum vulgare	118.1
Cd	Spirulina sp	198.9
Cd	Fucus vesiculosus	72.9
Zn	Padina sp	53.0
Zn	Gracillaria sp	26.16
Zn	Ulva sp	35.3
Zn	Ulva spp. (pre-tratado)	74.6
Cu	Ascophyllum nodosum	69.26
Cu	Ulva sp	20.7
Cu	Padina sp	72.45
Cu	Ulva spp. (pre-tratado)	57.3
Cu	Spirulina sp.	391.8
Cr	Sargassum sp (pre-tratado)	58.4
Cr	Ecklonia sp	12.0
Cr	Spirulina sp	556.4
Ni	Gracillaria sp	16.44
Ni	Padina sp	37.0
Ni	Ulva sp	17.0
Ni	Sargassum vulgare	55.8
Au	Chlorella vulgare	10.0
Ag	Chlorella vulgare	57.0

Fuente: .N.Cuizano 2008

Tabla 2.3

Límites máximos establecidos por el Ministerio Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial Colombiano para efluentes.

PARÁMETROS	UNIDAD	EXPRESIÓN	LIMITE MÁXIMO PERMITIDO
Aceites y grasas	mg/L	A y G.	150
Arsénico	mg/L	As	0.5
Cadmio	mg/L	Cd	0.5
Cianuro	mg/L	CN'	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente*	mg/L	Cr6+	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Hidrocarburos totales	mg/L	HC	20
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
pH	Unidad	pH	5.5-9.0
plomo	mg/L	Pb	1
Poder espumogeno	Mm	PE	7
Sólidos sedimentables	MI/L 1 h	S.D.	20
sulfuros	mg/L	S-2	5
Temperatura	°C	T°	35
zinc	mg/L	Zn	5

Fuente: E. Reyes 2006

Tabla 2.4

Relación entre sectores industriales que usan cromo y el tipo de compuestos de cromo usados

MATERIALES U OBJETOS QUE CONTIENEN CROMO	PROFESION CONTACTO CON CROMO	COMPUESTO DE CROMO
mineral de cromo	Refinado de cromo	Cromatos
Baños de cromo	Electroplateado	Acido crómico, dicromato sódico.
Impresión	Artes gráficas	Cromatos
Aleaciones y soldaduras	Industrias del metal	Cromatos
Pinturas y tintes de cromo	Pintores, decoradores, artes gráficas, textiles, gomas.	Óxido e hidróxido de cromo, cromato de zinc, cromato de plomo.
Aceites lubricantes y grasas	Industria del metal	Óxido crómico y cromatos

Fuente: Garce-Coavas 2012.

MATERIALES U OBJETOS QUE CONTIENEN CROMO	PROFESION CONTACTO CON CROMO	COMPUESTO DE CROMO
Agentes anticorrosivos en sistema de refrigeración	Motores diesel, Calderas y sistemas de aire acondicionado	Dicromatos alcalinos
Conservantes de madera	Tintes para madera, carpintería y minería.	Dicromatos alcalinos
Cemento, productos del cemento y agentes del fraguado rápido.	Producción de cemento, industria de construcción.	Cromatos
Materiales de limpieza, materiales de lavados y lejías	Amas de casa, lavadores y limpiadores.	Cromatos
Tejidos y pieles	Industrias textiles	Cromatos
Cueros teñidos al cromo	Industrias del cuero y calzado.	Sulfato de cromo y aluminato de cromo
Agentes anticorrosivos en sistema de refrigeración	Motores diesel, Calderas y sistemas de aire acondicionado	Dicromatos alcalinos

Fuente: Garce-Coavas 2012

Tabla 2.5
Sectores industriales y su porcentaje de consumo de cromo

INDUSTRIA	CONSUMO DE CROMO
Metalurgia y galvanía	57%
Química(cemento y curtiembre)	27%
Industria de refractarios	16%

Fuente: Garce-Coavas 2012

2.2. Marco Conceptual

Cromo

La mayor parte de la contaminación por cromo es generada por las diferentes actividades industriales como son: la de curtido de pieles, la del acero, la minería y la de colorantes.

El cromo se presenta en el medio ambiente principalmente en dos estados de oxidación como Cr (III) y Cr (VI) este último muy tóxico, mutágeno, carcinógeno y tiene una alta solubilidad en agua, hecho que propicia una movilidad a través de los ecosistemas. Contrariamente, el Cr (III) presenta características más estables siendo este un elemento traza para el ser humano y demás seres vivos. Sin embargo, el cromo también se puede encontrar como óxido de cromo, sulfato de cromo, trióxido de cromo, ácido crómico y dicromato.

El Cr (VI) en presencia de materia orgánica es reducido a Cr (III), sin embargo altas concentraciones de la misma sobrepasan su capacidad de reducción. Existen muchos estudios donde se ha estudiado ampliamente la remoción de Cr (VI) tanto en aguas potables como residuales sin embargo la limitante es su capacidad de remoción.

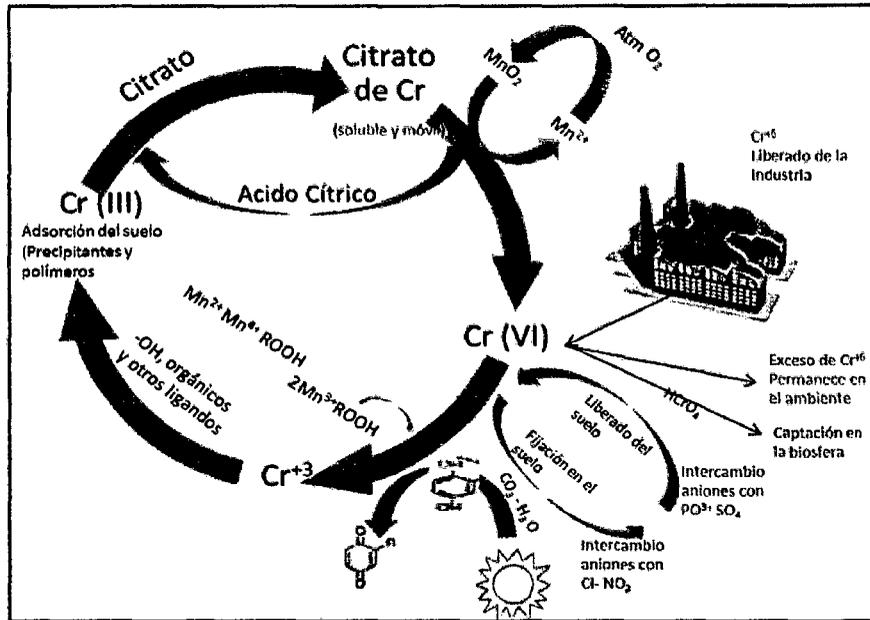
De los resultados de investigaciones se puede afirmar:

- Utilizando un valor de pH igual 3 en el efluente tratado fue el valor con el que se obtuvo la mayor reducción de Cromo VI.
- Utilizando efluentes con altas concentraciones de materia orgánica se favorece la reducción de Cr (VI), disminuyendo el tiempo de reacción, lo que es una ventaja desde el punto de vista de proceso.
- La inoculación de biomasa aclimatada a la reducción de Cr (VI) no representa una reducción significativa en la velocidad del Cr (VI).

Reacciones y mecanismos del cromo en sistemas acuosos

La química del cromo en un acuífero es muy complicada, el ciclo del cromo se presenta en la Figura 1. En situaciones en las que existe contaminación, la concentración de Cr (VI) es muy pequeña (resultado de la oxidación de Cr III); siendo Cr (III) la forma prevalente. La humedad de la tierra y de los sedimentos en equilibrio con el oxígeno atmosférico proporcionan las condiciones necesarias para que la reducción y la oxidación ocurran simultáneamente. Las especies de Cr (III) pueden ser oxidadas a Cr(VI) por compuestos oxidantes que existen en la tierra, como por ejemplo el dióxido de manganeso. Al mismo tiempo las especies de Cr(VI) pueden ser reducidas también a Cr(III) en presencia del óxido de manganeso reducido (MnO) y ácidos orgánicos presentes en la materia orgánica de la tierra (Bartlett R.J. 1991).

Figura 2.1
Ciclo del cromo



Fuente: Garce-Coavas 2012

Métodos convencionales para la eliminación del cromo

Existen métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales con metales que incluyen: precipitación, oxidación-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y adsorción. (Cañizares, 2000; Higuera, 2005; Higuera et ál., 2000; Dubey-krishna et al, 2006). Tabla N°

Tabla N° 2.6

Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales

PROCESO	DESCRIPCION	REFERENCIA
Precipitación	Formación de un sólido, por acción de un reactivo a compuestos insolubles de los elementos indeseables contenidos en una solución.	Reyes E., Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías, junio 2006, Vol. IX, No 31. Páginas 59-64
Oxidación- reducción	Un reacción de Oxido Reducción es una reacción en la que se transfieren electrones desde una molécula dadora a una aceptora. Típicamente los oxidantes o reductores se agregan para llevar adelante operaciones de desinfección de agua, blanqueo, destrucción de cianuros, reducción de cromo y grabado de metales	Rodríguez. J, mediciones y procesos de tratamientos confiables.2009
Intercambio iónico	Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tienen lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unido a una partícula sólida inmóvil.	PATTERSON, J . <i>Industrial wastewater treatment technology</i> 1991. Butterworth-Heinemann. Paginas. 37-50.

Filtración	La filtración es una de las técnicas de separación más antiguas. Es un método físico-mecánico para la separación de mezclas de sustancias compuestas de diferentes fases.	Reyes E., Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías, junio 2006, Vol. IX, No 31. Páginas 59-64
Tratamiento electroquímico	Los tratamientos electroquímicos utilizan la transformación entre la energía eléctrica y la energía química.[]En otras palabras, las reacciones químicas que se dan en la interface de un conductor eléctrico (llamado electrodo, que puede ser un metal o un semiconductor) y un conductor iónico (el electrolito) pudiendo ser una disolución y en algunos casos especiales, un sólido.	Reyes E., Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa. Ingenierías, junio 2006, Vol. IX, No 31. Páginas 59-64
Tecnologías de membranas	La membrana actúa como un filtro muy específico que dejará pasar el agua, mientras que retiene los sólidos suspendidos y otras sustancias.	Smith. F, Water treatment solutions. Lentech. Pág. 3-4, 2008.
Adsorción	La adsorción se utiliza para eliminar de forma individual los componentes de una mezcla gaseosa o líquida. El componente a separar se liga de forma física o química a una superficie sólida.	Méndez. P, Ingeniería de procesos térmicos, 2009

Características generales de los materiales de relleno

Los diferentes medios de relleno que se utilizan y sus características son las que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.7
Características de medios filtrantes para biofiltración

PARÁMETRO	COMPOST	TURBA	SUELO	CARBONO ACTIVO, PERLITA	MATERIAL SINTÉTICO
Densidad poblacional de microorganismos	Alta	Media-baja	Alta	Ninguna	Ninguna
Área superficial	Media	Alta	Baja-media	Alta	Alta
Permeabilidad al aire	Media	Alta	Baja	Media-alta	Muy alta
Contenidos de nutrientes asimilables	Alta	Media-alta	Alta	Ninguna	Ninguna
Absorción contaminantes	Media	Media	Media	Alta	Alta
Tiempos de vida útil	2-4 años	2-4 años	>30 años	>5 años	>15 años
Costo	Bajo	Bajo	Muy bajo	Media-alto	Muy alto

Se puede disminuir el grado de contaminación de cromo de los efluentes de la industria del curtido mediante un tratamiento con plantas acuáticas.

Los residuos provocados por la erosión de depósitos naturales y los efluentes industriales que contienen cromo (principalmente de las curtiembres) se incorporan a los cuerpos de aguas superficiales. La forma química dependerá de la presencia de materia orgánica en el agua, pues si está presente en grandes cantidades, el cromo VI se reducirá a cromo III, que podrá ser absorbido por las partículas o formar complejos insolubles.



Estos complejos pueden permanecer en suspensión y ser incorporados a los sedimentos. La proporción de cromo III es directamente proporcional a la profundidad de los sedimentos. En teoría, el cromo VI puede resistir en este estado en aguas con bajo contenido de materia orgánica, mientras que con el pH natural de las aguas, el cromo III formará compuestos insolubles, a menos que se formen complejos. Se desconoce la proporción relativa de cromo III y cromo VI en las aguas. El mecanismo de cómo actúan las plantas acuáticas se produce a través de formaciones de complejos entre el metal pesado (cromo) y los absorción de estos metales a través de las raíces (Metcalf y Hedí, 1995).

Otro posible mecanismo sugiere que los microorganismos presentes en las raíces producen sólidos que flocculan y luego sedimentan por gravedad (Novotny and Olem, 1994).

Ventajas y desventajas de la bioremediación

Se pueden hacer varios comparativos comparando la bioremediación con los métodos clásicos de remediación. En el Cuadro se presenta un compendio de las ventajas y desventajas de la bioremediación a partir de varios autores como (Orosco Verdezoto & Soria Guano, 2008; Torres Delgado & Zuluaga Montoya, 2009; Villaseñor Roa, 2011).

Cuadro 2.1
Ventajas y Desventajas de la bioremediación

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Generalmente solo origina cambios físicos menores sobre el medio.	Para muchos tipos de vertidos su efectividad no ha sido determinada.
Permite la revegetalización natural.	De muy difícil aplicación en el mar.
Puede ser útil para retirar algunos de los compuestos tóxicos del petróleo.	El tiempo necesario para la actuación es largo.
Ofrece una solución más simple y completa que las tecnologías físicas o químicas, como la incineración utilizada para remover sustancias tóxicas del suelo.	Su implementación es específica para cada lugar contaminado; requiriendo de diversos factores del sitio como la presencia de microorganismos activos y condiciones de crecimiento adecuadas.
Es menos costosa que otras tecnologías.	El seguimiento y control de la velocidad y/o extensión del proceso son dispendiosos.
Puede aplicarse <i>in-situ</i> o <i>ex-situ</i> .	Dificultad para predecir el funcionamiento de este tratamiento.
Es más efectiva que otros métodos, pudiendo lograr la detoxificación completa.	El nivel de contaminantes no debe ser tóxico para los microorganismos; en el caso de hidrocarburos debe ser <30%.
Como subproducto se obtiene un suelo útil para la agricultura.	Es aplicable casi solo a compuestos biodegradables.
Apenas se generan residuos y los que se generan en su mayoría no son tóxicos.	Es difícil predecir el tiempo de requerido para un proceso adecuado.



<p>Es un proceso natural, aceptado por la opinión pública y normativas medio-ambientales.</p>	<p>Es difícil de extrapolar condiciones del laboratorio o planta piloto al sitio final a remediar.</p>
<p>Mientras que los tratamientos físicos y buena parte de los químicos están basados en transferir la contaminación entre medios gaseoso, líquido y sólido, en la biorremediación se transfiere poca contaminación de un medio a otro; lo que ocasiona es su degradación final.</p>	<p>La biodegradación Incompleta puede generar intermediarios metabólicos Inaceptables, con un poder, contaminante similar o incluso superior al producto de partida y algunos compuestos contaminantes son tan resistentes que pueden incluso Inhibir la biorremediación.</p>
<p>Cuando se utiliza correctamente no produce efectos adversos significativos.</p>	<p>Requiere investigación multidisciplinar[^] para determinar y optimizar las condiciones de biorremediación.</p>
<p>No requiere de equipamiento especializado para su aplicación, es poco Invasiva y generalmente no requiere componentes estructurales o mecánicos que signifiquen una amenaza para el medio.</p>	<p>Su optimización requiere información sustancial acerca del lugar contaminado y las características del vertido.</p>

Fuente: Hernando Posada 2012

Conociendo las ventajas y desventajas de la bioremediación en comparación con los tratamientos mecánicos, físicos y químicos, se puede observar mejor las ventajas y desventajas solamente de la fitorremediación en comparación con otros métodos de remediación (Agudelo Betancur, Maclas Mazo, & Suárez Mendoza, 2005) (Cuadro).

Cuadro 2.2

Ventajas y desventajas de la fitoremediación con respecto a otros métodos de remediación.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
La fitoremediación utiliza las capacidades existentes de las plantas y de los sistemas que apoyan para limpiar los suelos, siendo más rentable que los métodos usados tradicionalmente para la recuperación de suelos contaminados.	La fitoremediación trabaja lo mejor posible cuando los contaminantes están al alcance de las raíces de las plantas, típicamente de tres a seis pies de profundidad para las herbáceas y 10 a 15 pies para los árboles.
La fitoremediación implica menos trabajo y no perturba los alrededores naturales del sitio de la contaminación.	El metal pesado ó el contaminante emplea el ciclo natural de plantas y por lo tanto toma tiempo.
Los metales absorbidos por las plantas, pueden ser extraídos de la biomasa cosechada y después ser reciclados.	Algunas plantas absorben muchos metales venenosos, lo que implica un riesgo potencial a la cadena alimenticia
Puede reducir la entrada de contaminantes en el ambiente, porque los contaminantes quedan atrapados en las plantas.	
Se puede utilizar para limpiar una gran variedad de contaminantes, por su capacidad de absorción de estos en sus raíces.	
Es una buena manera de hacer uso de los recursos naturalmente existentes.	

2.3. Bases Teóricas

Tipos de adsorción

Atendiendo a las fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbente y adsorbato, se acepta la existencia de dos tipos fundamentales de adsorción

Adsorción física

Cuando las fuerzas son debido a las fuerzas de Van del Waals como las interacciones tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de adsorción física o fisisorción, en este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino está libre de trasladarse en la interface.

Adsorción química

Cuando las fuerzas son enlaces covalentes se aplica el término de adsorción química o quimisorción, en este el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente, se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre adsorbente y adsorbato.

Equilibrio de adsorción

La isoterma de adsorción es una relación analítica que correlaciona la cantidad de un determinado componente adsorbido en una interface con la concentración de este componente en el seno de la fase.

1. Isotherma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie

adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

La Ecuación (1) denominada isoterma de Langmuir y a la que se ajustan bastante bien muchos datos experimentales de diferentes sistemas, Donde q_{max} es la cantidad máxima del ion metálico por unidad de peso de biomasa para formar una mono-capa completa en la superficie (mg/g), Donde b es una constante relacionada con la afinidad de los sitios de unión con los iones metálicos, y C_e la concentración del metal remanente en la solución.

II. Isoterma de Freundlich:

Una de las ecuaciones más utilizadas es la isoterma de Freundlich, la cual es empírica, como se muestra en la ecuación (2):

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

La isoterma de adsorción de Freundlich o ecuación de Freundlich es una isoterma de adsorción, que consiste en una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. En la ecuación (2), KF es un indicador de la capacidad de absorción y n indica el efecto de la concentración en la capacidad de absorción y representa la intensidad de absorción, mientras C_e es la concentración del metal remanente en la solución. Los diferentes modelos cinéticos de adsorción que son comúnmente usadas son el modelo de Pseudo primer orden, Pseudo segundo orden, Elovich y difusión intraparticular, como se observa en la tabla N° 2.8

Tabla 2.8
Modelos cinéticos Adsorción

cinético	Ecuación	Parámetros	Fuente
Ecuación de Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	α , constante de la ecuación de Elovich (mmol/g min) β , exponente en la ecuación de elovich (g/mmol)	(Foo K.Y., Hameed B.H., 2012;) (Perez, 2009)
Difusión intraparticular	$q_t = k \cdot \sqrt{t}$	K, constante de dif	(Perez,2009)

Fuente: Hernando Posada 2012

Parámetros que influyen en el proceso de adsorción

A .Influencia del pH en la adsorción

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros	Fuente
Pseudo-primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e , Capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g) k_1 , constante de pseudo primer orden (min ⁻¹)	(Foo K.Y., HameedB.H., 2012;) (Perez,2009)
Pseudo-segundo orden	$q_t = \frac{1}{\left(\frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \right)}$	k_2 constante de pseudo segundo orden (g/mmol.min) q_e , Capacidad de adsorción en equilibrio (mmol/g)	(Foo K.Y., HameedB.H., 2012;) (Perez,2009)

Fuente: Hernando Posada 2012

El valor del pH de la fase acuosa es el factor más importante tanto en la adsorción de cationes como de aniones, siendo el efecto distinto en ambos casos. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Kuyucak N. & Volesky B. 2008). Existen tres vías de influencia del pH en la adsorción del metal:

1. El estado químico del sitio activo (aquel sitio de interacción entre el catión metálico y la superficie polar o cargada del adsorbente, en este caso los microporos del carbón) podría cambiar con el valor del pH. Cuando el grupo de unión del metal es débilmente ácido o básico, la disponibilidad del sitio libre depende del pH. El logaritmo de la constante de disociación del ácido conjugado (pK_a) podría ser uno de los parámetros clave para la determinación del pH óptimo para ocupar los sitios activos.

2. Valores extremos de pH, como los empleados para la regeneración del carbón activo, podría dañar la estructura (carbón mas quitosano), creando pérdidas significativas de peso y el descenso en la capacidad de adsorción, son algunos de los efectos observados por diversos investigadores.

3. La especiación (formación de nuevas especies) del metal en solución depende del pH, ya que los metales en soluciones acuosas se encuentran como iones hidrolizados a pH bajos, especialmente aniones de metales de alta carga y pequeño tamaño (Schiewer S. 2008).

B. Tiempo de equilibrio en la adsorción

Frecuentemente, la adsorción del metal pesado ha sido evaluada mediante la utilización de isothermas que describen el equilibrio del proceso. Los modelos de Langmuir y Freundlich han sido posiblemente los más utilizados para describir con éxito el equilibrio de adsorción; Aunque ambos modelos son empíricos, las constantes del modelo de Langmuir son más fácilmente interpretables.

Para la adsorción de metales pesados, la retención aumenta inicialmente de una manera lineal con la concentración en el equilibrio; esta retención está limitada por el número de sitios activos y, por tanto, llega a alcanzarse una meseta, que no es más que aquel tiempo a partir del cual el adsorbente, por más que se mantenga en contacto con la solución, ya no produce más adsorción (Volesky B. 1990).

C. Efecto de la dosis de Adsorbente en la adsorción

La cantidad de adsorbente es el factor que va a limitar hasta cierto punto la concentración de metal que se adsorbe, es decir a mayor cantidad de adsorbente, obtendremos una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio, entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para un óptimo resultado de adsorción.

2.4 Definición de términos

Metales pesados

Los metales pesados no son biodegradables. A diferencia de otros tipos de compuestos que contaminan el medio, la dificultad para eliminar los metales pesados de lugares contaminados estriba en la imposibilidad última de su destrucción o biodegradación, debido a su



naturaleza química. La contaminación ambiental por metales y metaloides pesados originada por la actividad industrial supera con creces la suma de todos los otros tipos de contaminación química de los ecosistemas acuáticos y terrestres de la biosfera, incluyendo los de origen químico y radioactivo. Además, no existe en la actualidad ninguna solución biológica para la gran masa de residuos sólidos mineros, sobre todo de los lodos piriticos, compuestos fundamentalmente por sulfuras complejos de metales divalentes y de arsénico. Aun así, la Biotecnología aporta posibilidades para inmovilizar los metales en formas no biodisponibles, para concentrar los metales diluidos utilizando una biomasa diseñada con ese fin, para convertir los iones metálicos tóxicos en formas químicas más inocuas, o para reubicar de forma extensiva los metales (por ejemplo, volatilizándolos).

Biodegradación

Es un término genérico que se ha acuñado para referirse a la actividad metabólica que llevan a cabo todos los seres vivos (microorganismos, plantas y animales) para asimilar o modificar todo tipo de sustancias presentes en el medio ambiente. Aunque generalmente se aplica a compuestos de naturaleza orgánica, también puede referirse a sustancias inorgánicas. Los procesos biodegradativos más frecuentes se llevan a cabo en presencia de oxígeno (biodegradación aeróbica), pero algunos microorganismos también son capaces de degradar compuestos en ausencia de oxígeno (biodegradación anaeróbica). Se denomina mineralización a la biodegradación de una sustancia orgánica para dar compuestos de naturaleza inorgánica (agua, óxidos, sales, etc.). A veces los compuestos no se mineralizan, sino que se transforman en otros diferentes (biotransformación) que pueden ser incorporados por el propio organismo que los transforma o secretados al medio ambiente. En otras ocasiones los compuestos contaminantes no se degradan,



pero se acumulan en una forma inerte en el interior del organismo (bioacumulación), disminuyendo su toxicidad. Es el caso de muchos metales pesados que los microorganismos pueden inmovilizar mediante precipitación o formación de complejos insolubles.

Biofiltros

Los biofiltros son dispositivos que utilizan microorganismos para eliminar o retener sustancias contaminantes de medios acuosos o gaseosos. Suelen consistir en recipientes (biorreactores) en los que los microorganismos se mantienen confinados, bien en medio líquidos o bien sobre soportes sólidos. Los microorganismos se seleccionan por su capacidad para degradar o retener de forma específica los compuestos que se pretende eliminar. El medio contaminado, acuoso o gaseoso, se hace pasar por el biofiltro, obteniéndose un efluente con menor contenido en el compuesto contaminante. Este efluente puede someterse a nuevas rondas de filtrado hasta la eliminación del contaminante. Se han diseñado biofiltros para la eliminación de pesticidas (pentaclorofenol, organofosfatos), disolventes (tolueno, benceno) o residuos industriales y agrícolas (nitratos, fosfatos). También es posible diseñar biofiltros para la inmovilización de contaminantes que no se pueden degradar, como los metales (cadmio, mercurio, o uranio). El uso de biofiltros en tareas de descontaminación o de tratamiento de efluentes industriales representa una alternativa atractiva frente a otros métodos de filtrado y tratamiento menos selectivos basados en métodos no biológicos. Como en los biofiltros los microorganismos se mantienen confinados y no se liberan al medio ambiente, constituyen una estrategia muy segura para el empleo de organismos que han sido genéticamente modificados para mejorar sus propiedades degradativas.

Biolixiviación

Está basada en la habilidad de ciertos microorganismos para solubilizar metales pesados presentes en matrices insolubles transformándolos en formas solubles que son extraídas fácilmente del medio en que se encuentran y posibilitando su recuperación posterior. Esta capacidad implica principalmente la formación de ácidos orgánicos e inorgánicos.

Quelación

Emplea agentes generados por microorganismos que tienen la capacidad de formar complejos estables con metales. Su uso ofrece un enfoque prometedor para la extracción de los metales de los suelos contaminados. Existe cinco factores principales en la selección de agentes quelantes para la extracción de metales de los suelos: (1) Los agentes quelantes deben ser capaces de formar complejos muy estables en un amplio rango de pH, (2) los complejos metálicos que se forman no se deben adsorber en la superficie del suelo, (3) los agentes quelantes deben tener una baja biodegradabilidad si los reactivos deben ser reciclados para su reutilización en el proceso, (4) los reactivos utilizados deben ser rentables; (5) la recuperación del metal debe ser rentable.

Metilación

La metilación de mercurio, arsénico, selenio, estaño, telurio y plomo puede estar mediada por una serie de bacterias y hongos en condiciones aeróbicas y anaeróbicas. Grupos metilo se transfieren enzimáticamente al metal, y una especie determinada puede transformar un número de metales diferentes.

Biosorción

Es la remoción de metales pesados contenidos en soluciones acuosas mediante la unión a biomasa. Se conoce una variedad de biomateriales que pueden unirse a estos contaminantes, como bacterias, hongos, algas y residuos industriales y agrícolas.

Bioprecipitación

Se utilizan microorganismos capaces de generar metabolitos que precipitan con muchos de los metales pesados. Un grupo importante de estos microorganismos son las bacterias sulfato-reductoras. Estas bacterias anaeróbicas son capaces de formar sulfuros a partir de la reducción de sulfatos, lo que permite, debido a la habitual baja solubilidad de los primeros, separarlos del medio líquido.

Fitorremediación

Es el empleo de plantas para remover contaminantes del ambiente. Existen distintos tipos de fitorremediación que involucran procesos de estabilización, extracción, volatilización, degradación e inmovilización. La fitorremediación es un método apropiado para descontaminar superficies extensas, no introduce alteraciones en el medio, la generación de productos secundarios es mínima y el suelo puede ser reutilizado. Pero debe tenerse en cuenta que no puede ser empleado a grandes profundidades, los tiempos del proceso pueden ser prolongados y la biodisponibilidad de los metales es un factor limitante para la captación.

III.- MATERIALES Y MÉTODOS

3. 1. Materiales utilizados en la investigación

Para la ejecución se realizó ensayos experimentales, en los laboratorios de la Universidad Nacional del Callao, Laboratorio de Biología de la Facultad de Ciencias de la Salud y Laboratorio de Química del Centro Experimental Tecnológico – CET. Los resultados de las mediciones se realizaron en el Equipo de adsorción atómica cuyos resultados son confiables y altamente válidos.

3. 2. Población y Muestra

No existe un reporte sobre la cantidad de algas que existe en la zona puesto que no se cultiva y sus características dependen de la estación en que se recolecta.

Las muestras de alga roja (*Chondracanthus chamissoi*) serán recolectadas de la bahía de Ancón aproximadamente 2kg. , en la zona conocida como playa de San Francisco (11° 45.9 S 77° 11.7 W) durante el período correspondiente a los meses de Octubre - Diciembre 2012. En la recolección se empleó la técnica conocida como "arrancado", en la cual los ejemplares son extraídos muy cerca del órgano de fijación. Las algas recolectadas fueron lavadas en el agua de mar, transportadas después al laboratorio, lavadas nuevamente varias veces con agua potable a fin de eliminar el contenido de arena, pequeños animales marinos, conchillas, y toda materia extraña perceptible macroscópicamente.

Las algas ya limpias, fueron cortadas en pequeños trozos, sometidas a secado ambiental por unas 4 horas y desecación en una estufa a temperatura de 65°C por 24 horas. Una vez secas fueron pulverizadas hasta la obtención de pequeños tamaños.

3. 3. Métodos Estadísticos

Para el procesamiento y análisis de los datos se utilizó programas y paquetes estadísticos como Excel y STATA.

El análisis e interpretación de los resultados se usará la estadística descriptiva (elaboración de tablas y gráficos, medidas de resumen para variables cuantitativas y medidas de asociación e inferencial (contrastación de hipótesis, ANOVA).

3. 4. Metodología

Los procedimientos realizados se detallan a continuación:

Procedimiento 1

- Acondicionamiento del alga
- Se recolectará la muestra de alga (*Chondracanthus Chamissoi*) en la Bahía de Ancón.
- Las muestras se lavaron con agua desmineralizada, se expondrán al sol (para eliminar sales y facilitar su transporte) por tiempo de 48 horas y se envolverán en toallas de papel humedecido con agua desmineralizada para ser empacadas en bolsas de polietileno según el método planteado por West y Calumpong (1998) para transportar la muestra al laboratorio.
- Se determinó la fase de vida del alga, si se encuentra en fase gametofito o esporofito, de manera visual y usando el método Resorcinol – Acetal, que después de baño maría, identifica a la fase gametofito con una matiz rojo oscuro y a la fase esporofita con un matiz color rosado.
- Se secó el alga de cada fase en una estufa a 65° C, hasta peso constante.
- Se molió el alga seca de ambas fases a tamaño T1 ($d < 75 \mu\text{m}$) y T2 ($d > 75 \mu\text{m}$), colocándose luego en un desecador de silicagel.

Procedimiento 2

- Tratamiento de las algas y las condiciones óptimas de trabajo
- Se obtuvo muestra de Cr con concentraciones conocidas de Cromo. Se analizó la capacidad de biosorción en función del pH ($q = f(\text{pH})$), en un rango de (6,7,8) para ello se tomará 20 mg biomasa tratada (ambos tratamientos), con concentración inicial de 100 mg.L^{-1} y T1, lo mismo para T2.

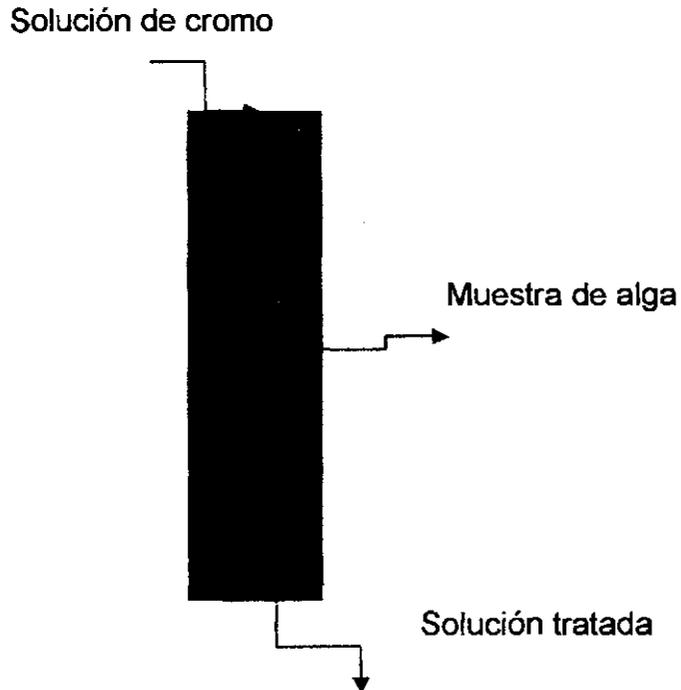
Procedimiento 3

- Se analizó con el equipo de adsorción atómica, las concentraciones finales de Cromo.



IV. RESULTADOS

4.1 Características del medio filtrante



Los valores obtenidos de la solución tratada se realizaron las siguientes pruebas de equilibrio:

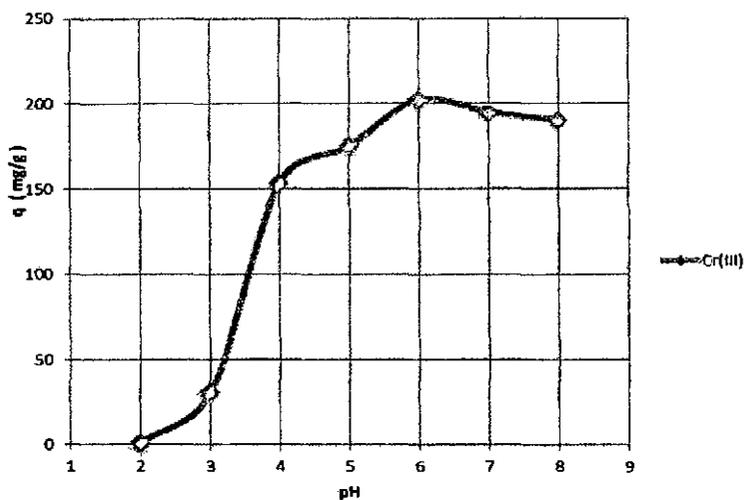
Pruebas de Equilibrio

pH

Del rango de pH evaluado, donde se observó que los mejores resultados ocurren a pH 6 para Cr (III), donde cerca 39% del Cr fueron removidas respectivamente en el proceso. Dando una capacidad de adsorción $2,10,20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para el Cr (III).

CUADRO N° 4.1

Capacidad de adsorción según pH

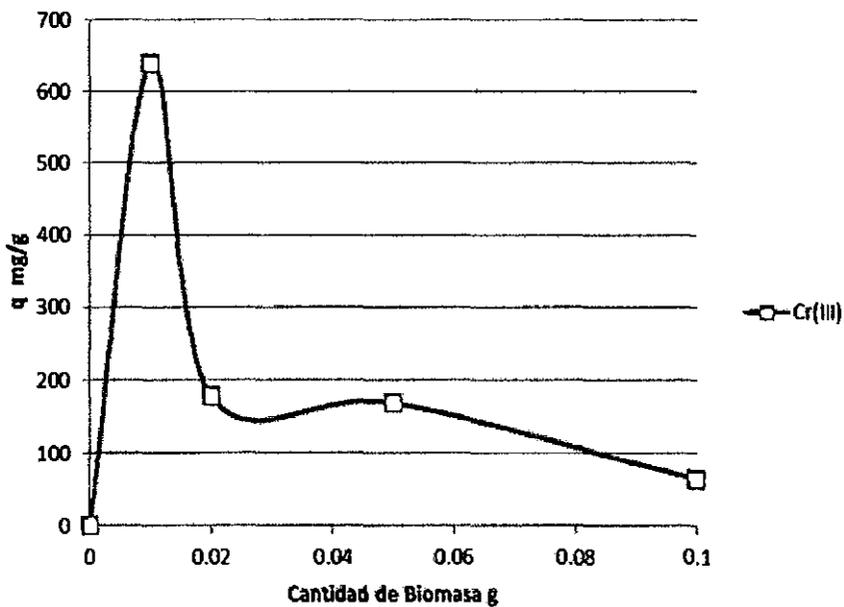


Masa

El efecto de la cantidad de biomasa Cr (III) se muestra Donde la biomasa óptima con la cual se obtuvo mayor capacidad de adsorción fue de 0,015 g.

CUADRO N° 4.2

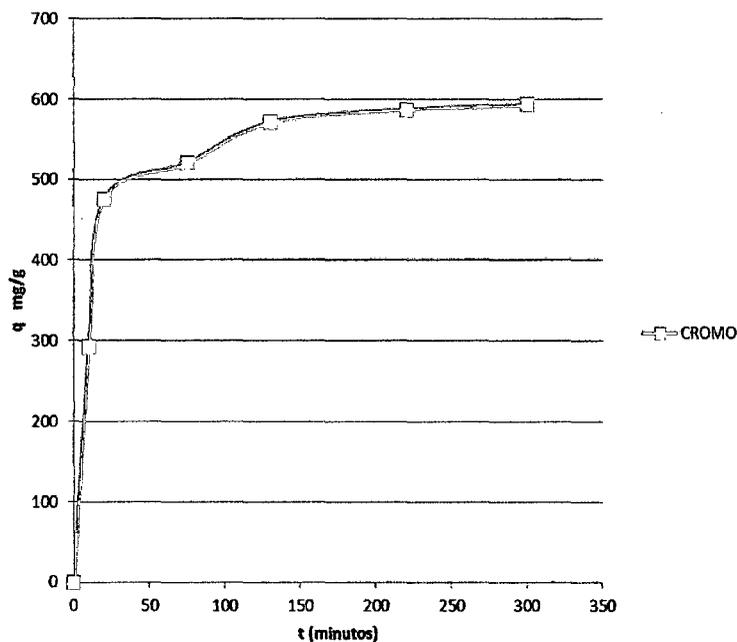
Capacidad de adsorción según masa de alga



Tiempo para biosorción

El efecto del tiempo de contacto entre la biomasa de *Chondracanthus Chamissoi* del Cr (III) en la biosorción donde el Cr (III) fue creciente en los primeros minutos de contacto, para luego ser un proceso lento en la remoción del Cr (III) 130 minutos.

CUADRO N° 4.3
Capacidad de adsorción según tiempo

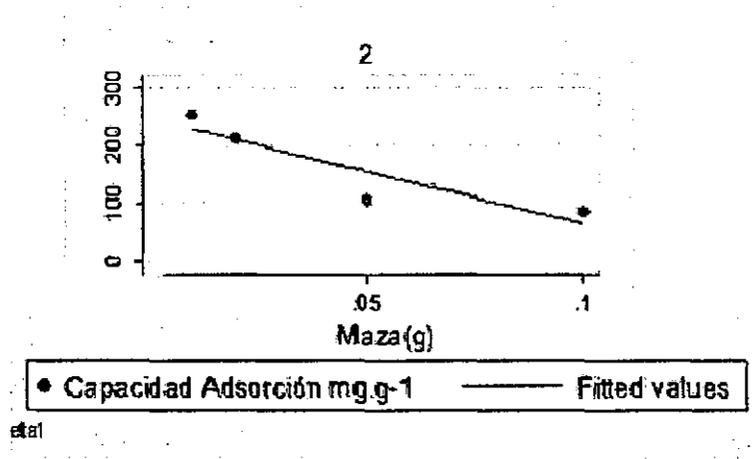


4.2 Determinación de la influencia de la masa del alga en la biosorción de cromo

Se puede observar que la masa de masa de alga utilizada presenta una capacidad de absorción en forma descendente, obteniéndose una masa optima a valores pequeños, menores de 0.02 g.

CUADRO N° 4.4

Influencia de la masa del alga en la biosorción cromo



4.3 Determinación de la biosorción de, cromo

PROCESO DE LINEALIZACIÓN

Los valores obtenidos se ajustaron a las isothermas de Langmuir y *Freundlich*, variando la masa del alga.

Al realizar el proceso de linealización de las isothermas se obtuvieron los siguientes valores de Capacidad máxima de adsorción ,107.5 mg de Cr /g de alga, Tabla 4.1.

ISOTERMA DE LANGMUIR

Tabla 4.1
Proceso de linealización isoterma de Langmuir

	Cr
Ecuación de la Isoterma	$y = 650.43x - 0.93$
R^2	0.86
Ordenada ($1/q_{\max}$)	-0.93
Pendiente ($1/b * q_{\max}$)	650.43
q_{\max}	107.5 mg de Cr /g de alga
b	0.00143

Los resultados según el modelo de Langmuir son mostrados en la Grafica N° que permitió determinar el q_{\max} . mg Metal /g de alga (adsorbente).

Grafica N° 4.1 $1/q$ según $1/ce$ cromo

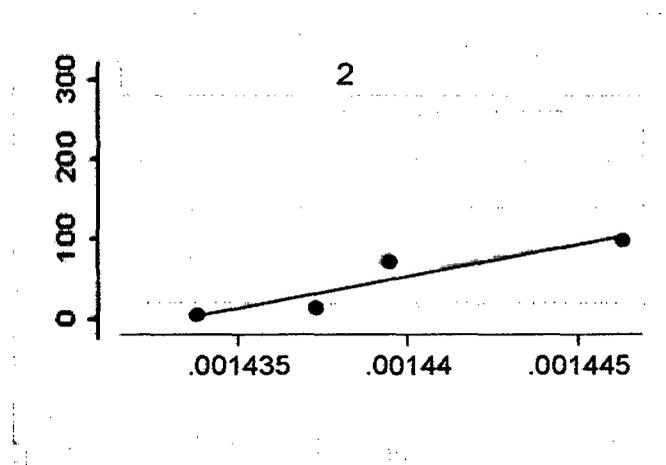


Tabla N° 4.2
Capacidad de biosorción del cromo, en el Cochayuyo
(chondracanthus chamissoi)

-> metal = 2						
Source	SS	df	MS			
Model	.000035566	1	.000035566	Number of obs =	4	
Residual	5.7040e-06	2	2.8520e-06	F(1, 2) =	12.47	
				Prob > F	= 0.0717	
				R-squared	= 0.8618	
				Adj R-squared	= 0.7927	
Total	.00004127	3	.000013757	Root MSE	= .00169	

q	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
ce	650.4253	184.1855	3.53	0.072	-142.0609	1442.911
_cons	-.9286786	.2650847	-3.50	0.073	-2.069246	.2118889

ISOTERMAS FREUNDLICH

Los resultados según el modelo Freundlich son mostrados en los cuadro N° 4.2 y grafica N° 4.6

Grafica N° 4.2
log q según log ce de cromo en el Cochayuyo (*chondracanthus*
chamissoi

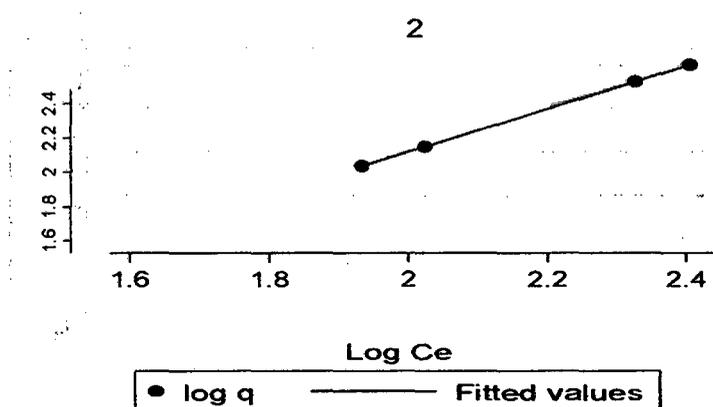


Tabla 4.3

Proceso de linealización isoterma de Freundlich

	Cr
Ecuación de la Isoterma	$\text{Log } q = 1 \log ce - 4.410-6$
R ²	1
Ordenada (log K)	- 4.410-6
Pendiente (1/n)	1
K	0.99
n	1

4.4 Determinar la influencia del pH, tiempo, en el Cochayuyo (*chondracanthus chamissoi*).

Se estableció las capacidades de absorción según 2 medidas pH cada una en tres tiempos, dónde:

Se emplearon 3 tiempos

1= 10 minutos

2=20 minutos

3=30 minutos

Se emplearon del pH

1= 6 pH

2= 7 pH

4.5 Análisis de Varianza (ANOVA):

El análisis de varianza o ANOVA es usado para probar la hipótesis de medias poblacionales iguales, seleccionando entre las dos hipótesis siguientes:

Hipótesis Nula (H_0): $\mu_A = \mu_B =$

Hipótesis Alternativa (H_1): Las medias no son todas iguales

Mediante un análisis de varianza ANOVA se determinó la suma de cuadrados (SC), los grados de libertad (GL), el cuadrado medio (CM), la razón F (F_0) y la significancia observada (P-Value) para cada efecto, como se denota en la siguiente tabla.

Con la ejecución de este análisis se estableció la relación de las variables implantadas en el proceso con el rendimiento del mismo, el análisis del ANOVA establece con el P-value, la significancia estadística de cada uno de los factores.

Como tenemos un valor altamente significativo de 0,0141 correspondiente al pH, así aceptamos la Hipótesis Alternativa (H_1).

Ya que el P-value del pH es menor a 0,05 se establece que el efecto de este influye concisamente en la variabilidad del rendimiento, dando a este, ser el factor que define la capacidad de remoción del biosorbente

Determinando también que el tiempo de retención posee un P-value de 0,00, la interacción entre el pH y el tiempo de retención con 0,005, influyen en la variabilidad de la capacidad de biosorción ya que sus P-value son menores a 0,05 y son estadísticamente significativos,

DISPERSIÓN

Los diagramas de dispersión suministran información sobre la variabilidad de respuesta para cada punto experimental, además ayuda a detectar la presencia o existencia de puntos anómalos o atípicos que posteriormente pueden afectar a los resultados y conclusiones.

Existe variabilidad de respuestas para cada punto experimental. Para el gráfico del pH los puntos están más unidos o cercanos determinado que el pH, donde se puede observar que los puntos están mucho más alejados concluyendo que este factor no rige el comportamiento del modelo.

Tabla 4.4
Análisis del de ANOVA de la capacidad de absorción del Cr en función del tiempo

. oneway q tiempo, scheffe

Source	Analysis of Variance			F	Prob > F
	SS	df	MS		
Between groups	54414.8425	2	27207.4213	2.04	0.2115
Within groups	80198.9378	6	13366.4896		
Total	134613.78	8	16826.7225		

Bartlett's test for equal variances: $\chi^2(2) = 1.6783$ Prob> $\chi^2 = 0.432$

Comparison of q by tiempo
(Scheffe)

Row Mean- Col Mean	1	2
2	155.267 0.327	
3	173.167 0.263	17.9 0.982

Tabla 4.5
Análisis del de ANOVA de la capacidad de absorción del Cr en
función del pH

. oneway q pH, scheffe

Analysis of Variance					
Source	SS	df	MS	F	Prob > F
Between groups	64777.2936	2	32388.6468	2.78	0.1396
Within groups	69836.4867	6	11639.4144		
Total	134613.78	8	16826.7225		

Bartlett's test for equal variances: chi2(2) = 3.3384 Prob>chi2 = 0.188

Comparison of q by pH
(Scheffe)

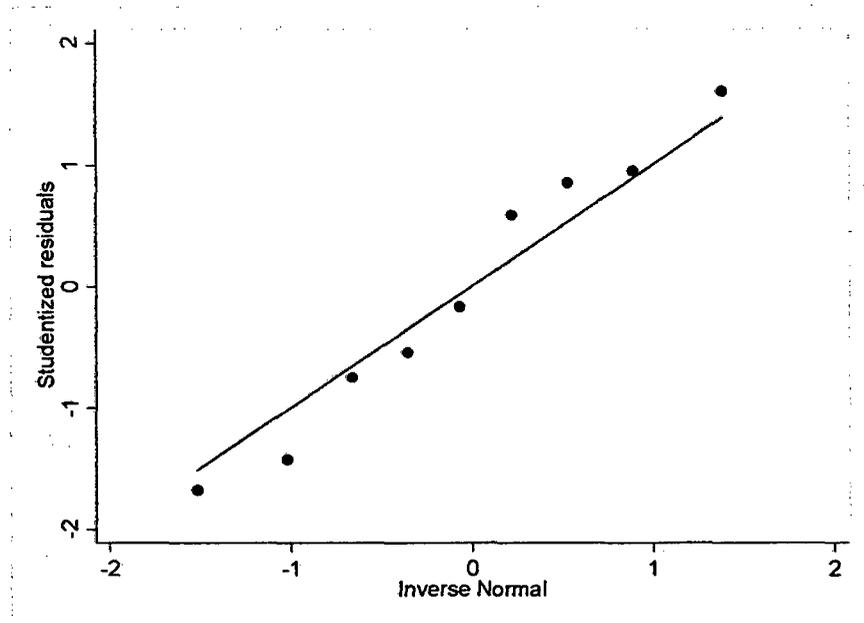
Row Mean- Col Mean	1	2
2	142.633 0.337	
3	202.2 0.151	59.5667 0.802

Tabla 4.6
Regresión de la capacidad de absorción del Cr PH y el tiempo

Source	SS	df	MS	Number of obs =	9
Model	106307.3	2	53153.6499	F(2, 6) =	11.27
Residual	28306.4805	6	4717.74675	Prob > F =	0.0093
Total	134613.78	8	16826.7225	R-squared =	0.7897
				Adj R-squared =	0.7196
				Root MSE =	68.686

q	Coef.	Std. Err.	t	P> t	[95% Conf. Interval]	
pH	101.1	28.04088	3.61	0.011	32.48643	169.7136
tiempo	86.58333	28.04088	3.09	0.021	17.96976	155.1969
_cons	-43.32222	82.55012	-0.52	0.619	-245.3151	158.6707

Grafica N° 4.3 Prueba de Normalidad



Shapiro-Wilk W test for normal data

Variable	Obs	W	V	z	Prob>z
jackknife	9	0.95441	0.670	-0.638	0.73841

Breusch-Pagan / Cook-Weisberg test for heteroskedasticity

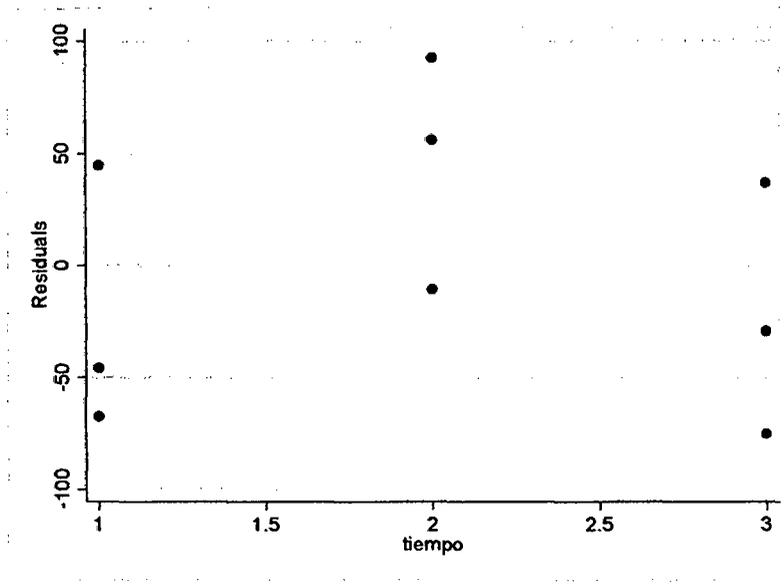
Ho: Constant variance

Variables: fitted values of q

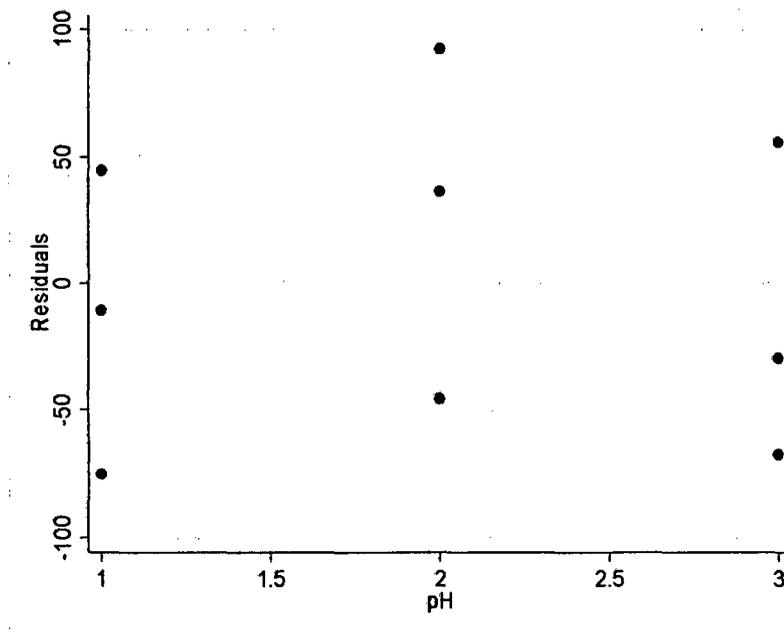
chi2(1) = 0.00

Prob > chi2 = 0.9937

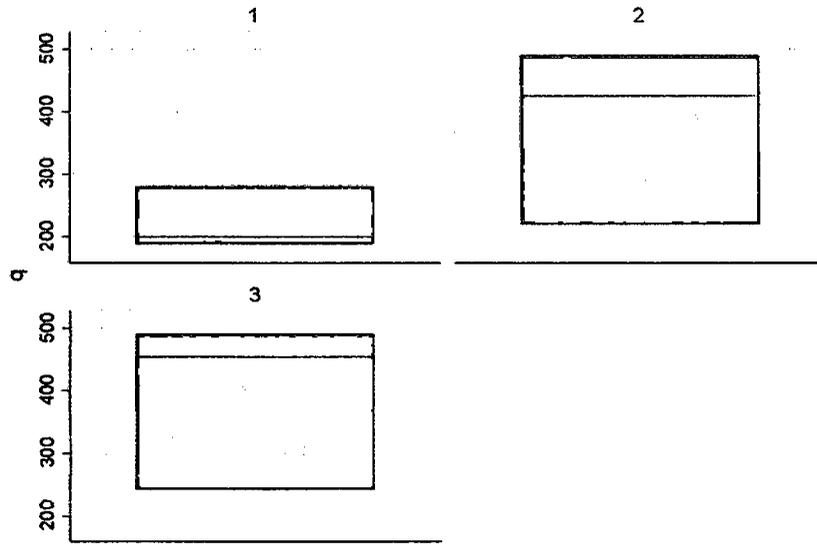
Grafica N° 4.4 Residuales del tiempo



Grafica N° 4.5 Residuales pH



Grafica N° 4.6 Valores de q por tiempo



Graphs by tiempo

. vif

Variable	VIF	1/VIF
pH	1.00	1.000000
tiempo	1.00	1.000000
Mean VIF	1.00	

V. DISCUSIÓN

1. El diseño de un biofiltro a base del alga Cochayuyo (*chondracanthus chamissoi*) presento una capacidad de absorción de Cr en forma descendente donde se obtiene una masa optima de 0.02 g. para el Cr. Similar a la biosorción, por medio de biomateriales de desecho de algas marinas, hongos, bacterias y levaduras, es considerada como una biotecnología rentable y de gran aplicabilidad para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas residuales conteniendo baja concentración de metales pesados en el orden de 1 a 100 mg/L (Garce, Coavas; Garzon, Gonzalez, 2012).
2. Los valores obtenidos de absorción se ajustaron a las isoterms de Langmuir y *Freundlich*, variando la masa del alga. Donde el proceso de linealización de las isoterms se obtuvieron los siguientes valores de Capacidad máxima de adsorción 107.5 mg de Cr /g de alga, de manera similar en lo reportado en algas pardas indicando que la superficie del adsorbente done todos los sitios de adsorción son equivalentes, las moléculas adsorbidas no interaccionan, todos adsorción se produce a través del mismo mecanismo y sólo en la superficie libre del adsorbente.
3. El modelo estadístico indica que el factor de pH no influye en la capacidad de absorción del Cr y el factor tiempo no influye en la capacidad de adsorción para el Cr .de las algas rojas (*Chondracanthus Chamissoi*). Por ser un fucoídán, polisacárido que contiene grupos sulfato y juega un papel secundario en la extracción de metales, excepto a pH bajos (Hernando Posada 2012).

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALGECIRAS N., BARRERA R. y OTRO S, Desarrollo de un sistema de biofiltración con bacterias proteolíticas y amilolíticas inmovilizadas utilizando subproductos del benéfico de café Journal of Mexican Chemical Society (3),46,pp.271-276,2012.
2. ANTONIO ARAUJO, EUSEBIO. Tratamiento de relaves de minería aurífera artesanal con Gigartina Chamissoi.
3. ATEHORTUA E., GARTNER C. Estudios preliminares de la biomasa seca de Eichornnia crassipes como absorbente de plomo y cromo en aguas, Revista Colombiana de materiales,(4),pp.81-92. 2013.
4. BRASÓ, JOAQUIM M^a Y OTROS. Depuradora ecológica a base de plantas para zonas aisladas. 2005.
5. BODDU V. Y OTROS, "Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent" Environ. Sci. Technol. 2003; N° 37, pp. 4449-4456.
6. CALERO M.,BLAZQUEZ G Y OTROS., Biosorción de cobre con corteza de pino en columna de lecho de fijo: optimización de las variables del proceso, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada ,_Revista Colombiana Química ,2012.
7. CAÑIZARES-VILLANUEVA, ROSA OLIVIA. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. 2000.

8. CUIZANO, NORMA A. Y OTROS. Equilibrio ácido-base de algas marinas del litoral peruano elucida su alta afinidad por contaminantes ambientales. Revista Química.2007.
9. CUIZANO, NORMA A. Y OTRO. Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones, Real Sociedad española de Química.2007.
10. DIAS M.A. Y OTROS "Aspergillus terreus strain immobilized in a polyurethane matrix" Lett Appl Microbiol. 2002; N° 34, pp. 46-50.
11. FLÓREZ ORIHUELA, YOLANDA Y OTRO. Bioabsorción de metales pesados por *Salvinia natans* de los lixiviados del relleno sanitario Combeima de Ibagué.
12. GARCÉS LUZ, COAVAS SUSANA, Evaluación de la capacidad de adsorción en la cascara de naranja (*Citrus sinensis*) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales, tesis, 2012.
13. GARZON J., GONSALEZ L Adsorción de Cromo (VI) utilizando carbón activado a partir de cascara de naranja, Tesis, 2012.
14. HERNANDO RAUL, Procesos de Bioredacion Texto Universidad Nacional Abierta y a Distancia, Colombia , 2012.
15. HIDALGO AURA, Biosorcion de Plomo y Cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera(aserrín de pino) y extractos d algas marinas (Alginato de Calcio), Tesis , Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tesis, Mexico, 2010.



16. HIGUERA COBOS Y OTROS, Diseño y un biofiltro para reducir el índice de contaminación por cromo generado en las industrias del curtido de cueros Dyna, Vol. 76, Núm. 160 (2009), pp. 107-119.
17. IGLESIAS LEÓN, SILVIA Y OTROS. Impacto socioeconómico de la contaminación de las playas de Lima.
18. ILINÁ, ANNA Y OTROS. Biosorción de arsénico en materiales derivados de maracuyá. 2009.
19. LLUGANY, M. Y OTROS. Hiperacumulación de metales: ¿una ventaja para la planta y para el hombre?. 2007.
20. MELLADO, C. Y OTROS. Transformación de arsénico por bacterias aisladas de sedimentos enriquecidos con el metaloide. 2008.
21. MORAND, ENZO E. Y OTROS. Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HG-AAS).
22. NAVARRO, ABEL E. Y OTROS. Elucidación del efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: cationes divalentes y superficies activas. 2006.
23. NAVARRO RODRÍGUEZ, ENRIQUE Y OTRO. Contaminación de los ríos por metales pesados.
24. PÁJARO Y., DÍAZ F. Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón), Revista Colombiana Química 41(12), pp:283-298 2012.

25. QUINTELAS C. Y OTRO, "Removal of chromium (VI) and cadmium (II) from aqueous solutions by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon" *Biotechnology letters*. 2001; N° 23, pp. 1394 – 1353.
26. REYES ERIK, CERINO FELIPE Y OTROS, Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa, Facultad de Ciencias Químicas, UANI 2006.
27. RODRÍGUEZ, CUEVAS, Diseño de un birreactor aerobio para la reducción de cromo hexavalente presente en lixiviados de residuos peligrosos, Departamento de Ingeniería Civil, División de Ingenierías Campus Guanajuato, 2010
28. SOTOMAYOR ROSA, Tratamiento de los efluentes de la industria del cuero en la ciudad de Arequipa, Universidad Alas Peruanas, 2007.
29. TENORIO GERMAN, Caracterización de la Biosorción de Cromo con hueso de Aceituna, Tesis Doctoral Universidad de Granada 2006
30. USCHIDA M, Y OTRO, "Competitive Adsorption of chloroform and iron ion onto activated carbon" *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999; N° 220, pp. 406-409.
31. VILLEGAS SILVA, ELVITO Y OTRO. Fitotratamiento de las aguas residuales de una granja de porcinos. 2006.
32. VILLEN LORENA, Tipos de biofiltros, Texto, 2008

ANEXOS



	pH	tiempo	q	var4	masa
1	1	1	229	1	1
2	1	2	227.8	1	1
3	1	3	227.95	1	1
4	2	1	222	1	2
5	2	2	224.3	1	2
6	2	3	225	1	2
7	3	1	225	1	3
8	3	2	224.5	1	3
9	3	3	225.5	1	3

	pH	tiempo	q	var4	masa
1	1	1	229	1	1
2	1	2	227.8	1	1
3	1	3	227.95	1	1
4	2	1	222	1	2
5	2	2	224.3	1	2
6	2	3	225	1	2
7	3	1	225	1	3
8	3	2	224.5	1	3
9	3	3	225.5	1	3