



**Universidad de Oriente  
Faculta de Ciencias Naturales  
Centro de Estudios de Biotecnología Industrial**

**TESIS EN OPCIÓN AL TÍTULO DE MÁSTER EN  
BIOTECNOLOGÍA**

**MENCIÓN AMBIENTAL**

**BIOADSORCIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES**

**Autor: Lic. Orlindes Calzado Lamela**

**Tutora: Dra.C. Rosa María Pérez Silva**

**Santiago de Cuba, 2016**

# Dedicatoria

*A mis abuelos:*

*Benita Lao Rodríguez.*

*Francisca Álvarez Vaillant.*

*Alfonso Calzado Lao.*

*Francisco Lamela*

*A la memoria mi tía Marta Lao Lao.*

## **Agradecimientos**

*La realización de este trabajo ha sido una de las cosas más importantes a largo de mi vida, la cual no hubiera sido posible sin los conocimientos aportados y la entrega de todas las personas que han colaborado en mi desarrollo. Quisiera de la forma más sincera agradecer a todos aquellos que de cualquier manera contribuyeron al éxito de esta investigación.*

*A todos mis profesores los que han contribuido en mi formación desde preescolar hasta la universidad, de manera especial a los que forman parte del claustro de la maestría.*

*A mi tutora Rosita, sin la ayuda de ella creo que no hubiera sido posible la realización de este trabajo, muchas gracias.*

*Al Departamento de Química por ser la base de mi formación, especialmente a las disciplinas de Química Analítica y de Química -Física.*

*A todos los trabajadores del Centro de Biotecnología Industrial, especialmente a mi profesora Isabel por su ayuda, sus consejos y el apoyo en cada momento de la investigación.*

*De manera especial quisiera agradecer la ayuda constante del profesor Serrat.*

*A mis compañeros de la maestría, de manera especial a Rosa Peña.*

*A mi familia de manera muy especial a mi mamá Noemí Lamela Álvarez, mi suegra por cuidarme a mi negrito las veces que fueran necesarias y a mi esposo por ayudar en cada momento.*

*A todos, muchas gracias.*

## RESUMEN

La bioadsorción es un proceso que puede utilizar diferentes tipos de biomasa microbianas y sub-productos agrícolas. En este trabajo se estudió la bioadsorción de cromo (VI) utilizando la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucífera L.* como biomasa orgánica y la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01. La determinación de los parámetros químicos- físicos se realizó por los métodos establecidos (APHA, 1998) y los parámetros cinéticos fueron determinados por los modelos de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich. Los resultados revelan que las aguas residuales de la Planta Galvánica de la Empresa Conformadora “30 de Noviembre” tienen un pH ácido (4,86), altos valores de conductividad (5,94 mS/cm) y de cromo (VI) ( $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), parámetros que no cumplen con los límites máximos permisibles reportados por las NC:27-2012 y NC:521-2007. La Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba genera residuales con pH y cromo hexavalente, superior a los límites máximos permisibles, no cumpliendo con lo establecido por las NC:27-2012 y NC:521-2007. La capacidad de adsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cáscara del fruto de *Cocos nucífera L.* fue de  $0,0513 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , logrando a valores óptimos de los parámetros estudiados (pH de 3 unidades; tamaño de partícula menor que  $0,074 \text{ mm}$ ; dosis de adsorbente de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y tiempo contacto 1 hora), porcentajes de remoción de cromo (VI) superiores al 90% para concentraciones del metal de  $1,00$ ,  $1,50$  y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , e inferiores al 90 % para concentraciones de  $2$ , y  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La capacidad de adsorción de la cepa bacteriana autóctona C-01 fue de  $1,24 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , logrando a valores óptimos de los parámetros estudiados (pH=6u, tiempo de contacto 30 minutos y dosis de adsorbente de  $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) porcentajes de remoción de cromo (VI) superior al 85% para las concentraciones de  $1,0$ ;  $1,5$  y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , y para  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la remoción fue inferior al 85 %. Los valores de E obtenido derivado del modelo de Dubinin-Radushkevich fueron de  $12,90$  y  $70,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , evidenciando que para estas condiciones experimentales el proceso de adsorción tuvo mediado por intercambio iónico y adsorción química respectivamente. La biomasa de la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucífera L.* fue capaz de remover el cromo (VI) en los residuales generados en la Conformadora “30 de Noviembre” y en la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, desde  $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y de  $0,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,022 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . La biomasa obtenida por la cepa bacteriana autóctona C-01 fue capaz de remover el cromo (VI) en los residuales generados en la Conformadora “30 de Noviembre” y en la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, desde  $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,306 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y  $0,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  hasta valores no detectables por el método de determinación establecido; respectivamente.

## ABSTRACT

The biosorption is a process that can use different types of microbial biomass and agricultural by-products. In this paper the biosorption of chromium (VI) was studied using the shell of the fruit of the plant *Cocos nucifera* L. as organic biomass and dry biomass of native bacterial strain C-01. The determination of the physical parameters was performed chemicals-established methods (APHA, 1998) and the kinetic parameters were determined by models Freundlich, Langmuir and Dubinin-Radushkevich. The results reveal that the wastewater plant forming Galvanic Company "November 30" have an acidic pH (4.86), high conductivity values (5.94 mS / cm) and chromium (VI) ( $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), parameters that do not comply with the maximum permissible limits reported by the CN: 27-2012 and NC: 521-2007. Fiber Cement Factory of Santiago de Cuba generates wastewater with pH and hexavalent chromium exceed the maximum permissible limits, not complying with the provisions of the CN: 27-2012 and NC: 521-2007. The adsorption capacity of chromium (VI) by the dry biomass shell fruit of *Cocos nucifera* L 0.0513 mol was  $\cdot \text{L}^{-1}$ , achieving optimal values of the parameters studied (pH 3 units; particle size less than 0.074 mm; adsorbent dose of  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  and contact time 1 hour), removal percentages of chromium (VI) above 90% for metal concentrations of 1.00, 1.50 and  $1.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and below 90% for concentrations of 2, and  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The adsorption capacity of the native bacterial strain C-01 was  $1.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , achieving optimal values of the parameters studied (pH = 6u, contact time 30 minutes and adsorbent dose of  $0.6 \text{ gL}^{-1}$ ) removal percentages of chromium (VI) above 85% for concentrations of 1.0; 1.5 and  $1.84 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  removal was less than 85%. E values obtained derivative Dubinin-Radushkevich model were 70.71 and  $12.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , showing that for these experimental conditions the adsorption process had mediated by ion exchange and chemical adsorption respectively. Biomass shell fruit of the plant *Cocos nucifera* L. was able to remove chromium (VI) in waste generated in the forming "November 30 and asbestos cement factory in Santiago de Cuba, from  $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $0.022 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . The biomass obtained by the autochthonous bacterial strain C-01 was able to remove chromium (VI) in waste generated in the forming "November 30 and asbestos cement factory in Santiago de Cuba, from  $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to  $0.306 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  to undetectable values established determination method; respectively.

## ÍNDICE

---

INTRODUCCIÓN.....	1
I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
I.1.- Contaminación del agua por metales pesados.....	5
I.1.1.- Características y toxicidad del cromo.....	6
I.2.Remoción de metales pesados en efluentes industriales.....	8
I.3.- Biorremediación de metales pesados.....	9
I.4. Bioadsorción. Fundamento teóricos, tipos de adsorción y factores influyentes.....	10
I.4.1.- Tipos de adsorción.....	11
I.4.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción.....	11
I.4.2.1. Efecto del pH.....	11
I.4.2.2. Efecto de la dosis de biomasa utilizada.....	12
I.4.2.3. Efecto de la concentración inicial del ión metálico (soluto).....	12
I.4.2.4. Tiempo de contacto.....	13
I.5. Cinética de la bioadsorción.....	13
I.5.1. Tipos de isothermas de adsorción.....	14
I.5.1.1. Isotherma de Langmuir.....	15
I.5.1.2. Isotherma de Freundlich.....	15
I.5.1.3.Isotherma de Dubinin-Radushkevich.....	15
I.6. Selección de bioadsorbentes. Características generales de los bioadsorbentes empleados en la investigación.....	16
I.6.1. Cocos nucífera L.....	17
I.6.2. Microorganismos con capacidad de adsorber iones metálicos.....	18
I.7. Descripción del proceso de producción de las empresas objeto de estudios.....	19
I.7.1. Empresa Conformadora 30 de Noviembre.....	19
I.7.2. Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba.....	19
CAPITULO II.- PARTE EXPERIMENTAL.....	20
II.1.- Materiales y Métodos.....	20
II.1.1. Método para la determinación de cromo (VI).....	20
II.1.1.1.- Preparación y estandarización de las soluciones de Cr (VI).....	20
II.1.2.- Adsorbentes estudiados.....	20
II.1.2.1.-Obtención de la cáscara seca del fruto de la planta Cocos nucífera L.....	21
II.1.2.2- Crecimiento y obtención de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.....	21
II.1.3.- Muestreo, conservación y análisis de las de muestras.....	22
II.1.4.- Normativa empleada para el análisis de los resultados.....	22
II.1.5.- Análisis estadístico de los resultados.....	23
II.2.- PROTOCOLOS EXPERIMENTALES.....	23
II.2.1.- Protocolo para la determinación de parámetros físicos–químicos en residuales generados en los procesos industriales de las fábricas de Fibrocemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba....	23

II.2.2.- Protocolo para la determinación de los parámetros óptimos para la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de Coco y la biomasa de la cepa bacteriana autóctona C-01.....	24
II.2.3. - Protocolo para la determinación de los parámetros de equilibrio y estudio de la cinética de adsorción de cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01.....	25
II.2.3.1.- Protocolo para la determinación de los parámetros de equilibrio....	27
II. 2.3.2.- Estudio de la cinética de adsorción de cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01.....	27
II.2.4.- Protocolo para la evaluación de la remoción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados en las matrices reales.....	29
III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
III.1.- Determinación de parámetros físicos-químicos en residuales generados en los procesos industriales de las fábricas Fibrocemento Cemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.....	31
III.1.2.-Parámetros físicos-químicos del residual generado por la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.....	31
III.2.- Determinación de los factores de mayor influencia sobre la capacidad de bioadsorción de la biomasa seca de cáscara del fruto de Cocos nucífera L. y de la cepa bacteriana autóctonaC-01, sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.....	32
III.2.1.-Factores de mayor influencia sobre la capacidad de bioadsorción de la biomasa de cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.....	33
III.2.2.- Determinación los factores de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01, sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.....	34
III.3.- Isotermas y cinética de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la cáscara del fruto de Cocos nucífera L. y la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona.....	35
III.3.1-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas.....	40
III.3.1.1-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L.....	43
III.3.1.2-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.....	43
III.3.2.- Descripción de la cinética de adsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. y la biomasa seca de la cepa 1 autóctona.....	43
III.4.- Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. y de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01en matrices reales.....	46
	47

III.4.1- Determinación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. y de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01 en residuales líquidos de la fábrica Fibrocemento de Santiago de Cuba.....	49
III.4.2- Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. y de la biomasa seca de la cepa 1 autóctona, en residuales líquidos de la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.....	50
III.5.- Comparación del proceso de biosorción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados.....	52
III.5.1- Posible mecanismo de adsorción de cromo (VI).....	53
III.5.1.1.- Posible mecanismo de bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco.....	54
III.5.1.2.- Posible mecanismo de adsorción de cromo (VI) por la cepa autóctona.....	54
CONCLUSIONES.....	56
RECOMENDACIONES.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXOS.....	

## INTRODUCCIÓN

Los avances producidos en la ciencia y la tecnología desde la revolución industrial, han aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales. Sin embargo, desde entonces se ha generado un constante aumento de perturbaciones en los diversos ecosistemas del medio ambiente [Atlas y Bartha, 2002].

Un problema creciente mundial son las descargas de grandes cantidades de metales pesados, de manera directa, a los medios acuáticos y sistemas sanitarios; problema que se ha incrementado por el crecimiento demográfico e industrial.

Elementos metálicos tales como arsénico, mercurio, cadmio, cromo, níquel, zinc, cobre, plomo y otros, son peligrosos para el medio ambiente debido a sus efectos tóxicos. La pirámide alimentaria los recibe como consecuencia de la actividad humana, que a diferencia de los compuestos orgánicos, los metales no son biodegradables, lo que trae como consecuencia su acumulación en la naturaleza y como en la cúspide de la pirámide se encuentra el hombre, éste es quien recibe los metales de forma pre concentrada [Volesky, 1999].

Existe un variado número de métodos químicos para la eliminación de metales pesados contaminantes de medios líquidos, entre los que se encuentran: precipitación, evaporación, intercambio iónico, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana; métodos que suelen ser costosos e inefectivos, especialmente cuando se aplican en ambientes con concentraciones de metales por debajo de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  [Zhou y Kiff, 1991]. En cambio, existen métodos biológicos que permiten minimizar la generación de desechos tóxicos y la recuperación del metal, que hace que sean más eficientes, rápidos y económicos que los métodos químicos, además de poder ser aplicados fundamentalmente cuando existen bajas concentraciones de metales [Wase y Foster, 1997 y Volesky, 1999], un ejemplo es la bioadsorción. Estos procesos no son excluyentes y pueden involucrar fenómenos físicos –químicos y biológicos [Lloyd y Lovley, 2003].

En este sentido, la investigación en bioadsorción ha demostrado en los últimos años el potencial de esta tecnología para el tratamiento de aguas contaminadas

por metales pesados. Además, es posible utilizar la biomasa viva o muerta, libre o inmovilizada. Los primeros estudios para el tratamiento de metales pesados presentes en el medio ambiente, se enfocaron en el uso de microorganismos por la capacidad natural de las células de absorber especies metálicas como Cr, Ni, Pb, Cd, Hg, entre otros, sin embargo los problemas asociados al manejo de los cultivos y los resultados de las investigaciones en los mecanismos de absorción derivaron en el uso de biomasa seca.

Por otra parte, los subproductos agrícolas son una fuente valiosa de materias primas que pueden ser aprovechados en la aplicación de nuevos procedimientos, que contribuyan a aportar soluciones a los problemas de contaminación ambiental, creados por el vertido de residuales líquidos en el medio ambiente.

En microorganismos y vegetales, una característica química importante de la pared celular, es que poseen igualmente grupos funcionales; las técnicas analíticas demuestran que en ellas están presentes polímeros sustituidos con grupos aminos, amidos, carboxílicos y fosfatos, fundamentalmente; expuesto hacia el exterior celular capaces de retener cationes metálicos por medio de interacciones físico-químicas.

La bioadsorción se caracteriza por ser un mecanismo de cinética rápida que no presenta una alta dependencia con la temperatura [Volesky, 1990]. La remoción de metales por este medio, desempeña un papel determinante en los ciclos de las especies orgánicas e inorgánicas que interactúan en el medio ambiente, siendo la base para nuevos procesos de tratamiento de efluentes contaminados.

Una de las problemáticas ambientales de nuestro país es el vertimiento por algunas de las industrias de residuales líquidos con alto contenido de metales pesados sin tratar a los ríos y lagos afectando el equilibrio ecológico e influyendo de forma negativa en el medio ambiente. En Santiago de Cuba, en el sector industrial, se encuentra la Empresa de Fibrocemento de Santiago de Cuba y la Empresa Conformadora "30 de Noviembre", ambas generan volúmenes considerables de efluentes con presencia de metales pesados, fundamentalmente con contenido de cromo VI.

En la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, se vierten grandes cantidades de residuales líquidos contaminados con cromo (VI) producto de las materias primas que ingresan en el proceso tecnológico, los cuales se vierten al río Yarayó afectando el equilibrio ecológico e influyendo de forma negativa en el medio ambiente. Este fenómeno tiene gran impacto en la sociedad, ya que este tipo de contaminante es el causante de desarrollar diferentes enfermedades que afectan al ser humano. Los peces y los invertebrados marinos, son especialmente sensibles a la exposición y pueden transmitirse de forma directa a la cadena alimentaria, por lo que un tratamiento sustentable de los residuales contaminados, constituye una tecnología, que básicamente permite la recuperación del medio en un período de tiempo relativamente corto.

Por su parte, la Empresa Conformadora “30 de Noviembre”, vierte grandes cantidades de residuales líquidos contaminados con metales pesados, los cuales impactan en la bahía Santiaguera afectando el equilibrio ecológico e influyendo de forma negativa en el medio ambiente. Este fenómeno tiene gran impacto en la sociedad, ya que este tipo de contaminante es el causante de desarrollar enfermedades tales como cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, fallos respiratorios, problemas genéticos, asma, bronquitis crónica, problemas cardiovasculares, entre otros.

Estas razones permiten proponer el siguiente diseño teórico:

Planteamiento y Formulación del problema:

### **Problema científico**

El uso de residuos agrícolas sólidos y microorganismos no viables son potenciales para el tratamiento de residuales contaminados con metales pesados. Sin embargo, aún no son suficientes las evidencias experimentales, que apoyen el uso de biomasa seca de origen microbiano y vegetal para la adsorción de cromo (VI) en efluentes industriales.

En base al problema planteado se propuso la siguiente hipótesis:

## **Hipótesis**

Si la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y la biomasa seca de una cepa bacteriana autóctona, aislada del residual generado en la Empresa Conformadora “30 de Noviembre” de Santiago de Cuba, son capaces de adsorber metales pesados, entonces es posible el tratamiento de muestras contaminadas con cromo (VI) mediante técnicas de bioadsorción.

En base al problema y la hipótesis planteada se propuso como:

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar las potencialidades que tienen la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de biomasa seca de una cepa bacteriana autóctona para la bioadsorción de cromo (VI) en soluciones sintéticas y efluentes industriales.

Para dar cumplimiento al objetivo general propuesto, se trazaron los siguientes objetivos específicos:

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar parámetros físicos–químicos en residuales generados en los procesos industriales de las empresas de Fibrocemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.
- Determinar los factores de mayor influencia sobre la capacidad de bioadsorción de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01, sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.
- Establecer la cinética y naturaleza de los procesos de bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de la biomasa seca de una cepa bacteriana autóctona.
- Determinar la capacidad de bioadsorción de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de la biomasa seca de una cepa bacteriana autóctona en matrices reales.
- Comparar el proceso de bioadsorción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados.

## **I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

### **I.1.- Contaminación del agua por metales pesados.**

Los metales pesados son considerados los contaminantes inorgánicos más perniciosos para el medio ambiente, aún cuando se encuentren presentes en pequeñas cantidades, incluso indetectables.

La recalcitrancia y consiguiente persistencia de los mismos en el agua, hace que por medio de procesos naturales como la biomagnificación, su concentración llegue a ser tan elevada que alcance niveles tóxicos para la vida. Entre los mecanismos moleculares que determinan la toxicidad de los metales pesados, se encuentran: 1. Desplazamiento de iones metálicos esenciales para las biomoléculas y el bloqueo de sus grupos funcionales; 2. Modificación de la conformación activa de las biomoléculas (sobre todo enzimas y poli nucleótidos); 3. Ruptura de la integridad de las biomoléculas y 4. Modificación de otros agentes biológicamente activos.

A partir de la revolución industrial, los avances en ciencia y tecnología han permitido aumentar la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales, generando perturbaciones en los ciclos biogeoquímicos elementales. Aun cuando muchos de los metales pesados son esenciales para el crecimiento humano como el Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Mo en bajas concentraciones y como el Cu, Zn, y Mn que son esenciales para el crecimiento microbiano; otros como el Au, Ag, Pb, Cr y Cd son altamente tóxicos para las células vivas. En la tabla I.1 se muestra la toxicidad de algunos de los metales pesados, observándose que sus efectos en los seres humanos son muy variados [Villegas, 1995].

En muchos países han sido adoptadas legislaciones estrictas que establecen concentraciones permisibles de metales pesados en los ecosistemas acuáticos y en dependencia del uso que se le den a las aguas del cuerpo receptor [Ahmaruzzaman, 2011].

Tabla I.1. Efectos potenciales a la salud por exposición a metales pesados

<b>Elementos</b>	<b>Límites regulatorios EPA (ppm)</b>	<b>Efectos potenciales a la salud</b>
Mercurio	2,0	Enfermedades autoinmunes, depresión, fatiga, caída del pelo, pérdida de memoria, insomnio, psicosis, daños cerebrales, fallos en pulmones y riñones.
Cadmio	5,0	Carcinogénico, mutagénico, disruptor endocrino, daño pulmonar, fragilidad ósea, afecta la regulación del calcio.
Plomo	15	El exceso de exposición en los niños causa desarrollo dispar, reduce la inteligencia, pérdidas de memoria a corto plazo, problemas de coordinación, riesgo de enfermedades cardiovasculares.
Cromo	0,1	Sobre la piel causa dermatitis y sensibilización de la piel. Produce tos, bronquitis crónica, ulceraciones del tabique nasal y piel, dolores respiratorios y de cabeza, hemorragia nasal, dermatitis aguda.
Arsénico	0,01	Afecta procesos celulares esenciales como la fosforilación oxidativa y síntesis de ATP.
Níquel	0.2	La exposición a largo plazo puede causar pérdida de peso corporal, daño al corazón y al hígado y la irritación de piel. Algunos compuestos de níquel son carcinogénicos en seres humanos.
Selenio	50	Afecta la función endocrina, deficiencias en la actividad de las células NK, hepatotoxicidad y disturbios gastrointestinales. Se acumula en el tejido vivo.
Cinc	0,5	Puede afectar al sistema inmunológico y enzimático de los niños. Causa fatiga y disnea.
Cobre	1,3	Daños en el cerebro y los riñones, niveles elevados causan cirrosis hepática y anemia crónica, irrita el estómago e intestinos.
Cobalto	0,2	Causa vómitos y náuseas, problemas de visión, cardiopatías y daño de las tiroides.

Al igual que en el resto del mundo, la legislación cubana referente a metales pesados es dispersa. Con respecto a los residuales líquidos, la normativa cubana cuenta con tres normas. La NC 24:1999 que establece los requisitos técnicos que deberán cumplirse en los talleres galvánicos para garantizar los valores límites de concentraciones de contaminantes a la entrada de las plantas de tratamiento y los parámetros de vertimiento de los mismos al medio ambiente. También se cuenta con las NC 27, 2012; NC 521:2007 que regulan las concentraciones máximas admisibles en los residuales a verter en el alcantarillado y en las zonas costeras respectivamente.

Por su parte la NC 521:2007 establece que los residuales líquidos a verter en las zonas costeras y los cuerpos receptores marinos deberán cumplir con los límites máximos permisibles relacionados en la tabla I.2

#### I.1.1.- Características y toxicidad del cromo.

Elemento químico de número atómico 24 que se encuentra en el grupo VI B de la tabla periódica de los elementos químicos. Es un metal de transición, frágil, de color blanco plateado, con distribución electrónica  $[Ar] 3d^5 4s^1$  y es muy resistente a la corrosión. No se encuentra en estado elemental en la naturaleza. Su mineral más importante por abundancia es la cromita ( $FeCr_2O_4$  o  $FeO.Cr_2O_3$ ). El cromo puro se obtiene por reducción del óxido de cromo (III) con aluminio (procedimiento aluminotérmico) mediante electrólisis o a partir de yoduro crómico. Sus características más relevantes se detallan en la tabla I.3.

El estado de oxidación más alto es 6+, aunque sus compuestos son muy oxidantes; los estados de oxidación 4+ y 5+ son poco frecuentes, mientras que los estados más estables son 2+ y 3+. También es posible obtener compuestos en los que el cromo presenta estados de oxidación más bajos, pero son bastante raros. Existen cuatro isótopos naturales del cromo:  $^{50}Cr$ ,  $^{52}Cr$ ,  $^{53}Cr$  y  $^{54}Cr$ . Se han producido otros mediante reacciones radioquímicas, de los cuales el más importante es el  $^{51}Cr$ .

Tabla I.2. Límites máximos permisibles para la descarga de aguas residuales a la zona costera y cuerpos receptores marinos (NC 521:2007).

Parámetro	UM	Límite Máximo Permisible Categoría A y C	Límite Máximo Permisible. Categoría D, E y F
Aluminio	mg/l	1,000	5,000
Arsénico	mg/l	0,200	0,300
Cadmio	mg/l	0,050	0,200
Cianuro Total	mg/l	0,500	1,000
Cobre	mg/l	1,000	2,000
Compuestos Fenólicos	mg/l	0,500	0,500
Cromo Total	mg/l	2,500	5,000
Cromo Hexavalente	mg/l	0,100	0,200
Hierro Total	mg/l	5,000	10,000
Mercurio	mg/l	0,005	0,010
Níquel	mg/l	2,000	4,000
Organoclorados	mg/l	1,500	1,500
Plomo	mg/l	0,100	0,200
Tolueno	mg/l	0,700	0,700
Tricloroetano	mg/l	0,040	0,040
Triclorometano	mg/l	0,020	0,020
Zinc	mg/l	4,000	10,000

Tabla I.3. Datos generales y características físico-químicas del Cromo.

Parámetro	Características
Número atómico	24
Valencia	II, III, IV, V y VI
Estado de oxidación	2+, 3+ y 6+
Electronegatividad	1,6
Radio covalente (°A)	1,27
Radio iónico (°A)	0,69
Radio atómico (°A)	1,27
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Primer potencial de ionización (eV)	6,80
Masa atómica (g/mol)	51,996
Densidad (g/mL)	7,19
Punto de ebullición (°C)	2665
Punto de fusión (°C)	1875
Descubridor	Vaughlin 1797

El cromo forma fundamentalmente compuestos con el oxígeno: óxidos de cromo (II) (CrO), óxido de cromo (III) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de cromo (VI) (CrO<sub>3</sub>). Se conocen también los peróxidos, ácido percrómico y perchromatos y son muy comunes los halogenuros. Sus propiedades mecánicas, dureza y resistencia a la tensión, le proporcionan una variedad de aplicaciones. El cromo tiene una capacidad relativamente baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo, pero cuando se encuentra libre de oxígeno, hidrógeno, carbono y nitrógeno es muy dúctil y se puede forjar y manejar.

Las principales aplicaciones del cromo son su uso como catalizador en la síntesis del amoníaco, en la fabricación de aceros de cromo y aceros inoxidable. Además, los compuestos orgánicos del cromo se emplean como pigmentos para pinturas, y las sales de cromo (VI) se utilizan en la preservación de la madera y el curtido de cueros.

Es un elemento natural, que se encuentra en rocas, animales, plantas, suelos, en polvos y ácidos volcánicos. Las formas más comunes en medio ambiente son cromo elemental, Cr<sup>3+</sup> y Cr<sup>6+</sup>. No se asocia un olor o sabor característico a este tipo de compuesto. Por el resultado de las actividades industriales, el cromo en sus distintas formas, entra en contacto con el medio natural; es decir con el aire, agua, suelo y consecuentemente en la cadena alimentaria, lo que conlleva a la contaminación, de esta forma en:

Agua: Los compuestos solubles de cromo varían según la temperatura, pH, dureza del agua y organismos que la pueblan.

Aire: El nivel de cromo es generalmente bajo. Entra en el aire en forma de cromo (III) y cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas.

Suelo: La movilidad se evalúa considerando la capacidad de adsorción y reducción de los suelos y sedimentos. Los hidróxidos de Cr<sup>3+</sup> una vez sedimentados difícilmente vuelvan a moverse, ya que la oxidación de Cr<sup>6+</sup> no ocurre de forma natural.

Cadena alimentaria: La mayor entrada se produce por el agua, o a través de los alimentos que se ingieren. La absorción en el intestino depende de la forma en que

se encuentre este metal. Éste es parte del factor de la tolerancia de la glucosa, que ayuda a las células del cuerpo a responder a la insulina. El requerimiento mínimo humano de cromo (III) para una salud óptima no se conoce, pero una ingesta diaria de 50-200  $\mu\text{g}\cdot\text{día}^{-1}$  se ha estimado como segura y adecuada. Sin embargo, aunque se encuentre en nutrientes alimentarios, dosis muy grandes pueden ser dañinas

## **I.2.Remoción de metales pesados en efluentes industriales.**

Si se tienen en cuenta los efectos que tienen los metales pesados, debido a su presencia en el agua, es evidente que se hace necesaria su eliminación.

Las industrias, se ven obligadas a reducir la cantidad y la peligrosidad de sus vertidos al medio ambiente, a causa de las presiones legales, sociales y económicas. Este hecho ha conducido a que dichas industrias concentren sus esfuerzos en evacuar vertidos más limpios y en reciclar o reutilizar su contenido en proporciones significativas. Un proceso que se lleve a cabo en ciclo cerrado, es el máximo objetivo, donde todos los desechos serían reciclados y la única salida de este ciclo sería productos que pudieran venderse.

La remoción de metales pesados presentes en las aguas residuales tradicionalmente se realiza a través de varios procesos que incluyen: precipitación química, coagulación química, extracción por solventes, intercambio iónico, ósmosis inversa y adsorción [Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014].

La precipitación química en muchos casos es inefectiva desde el punto de vista ambiental debido a que introduce compuestos que resultan por sí mismos contaminantes. Este tipo de tratamiento también produce grandes cantidades de lodos que requieren de tratamiento, en ocasiones con un alto grado de dificultad. En el caso del intercambio iónico, la ósmosis inversa y la extracción con solventes, resultan extremadamente costosos cuando se trata grandes volúmenes de aguas residuales que contienen bajas concentraciones de metales. Estas tecnologías consumen cantidades considerables de reactivos químicos o energía [Ding y col. 2012].

Dentro de las tecnologías convencionales, los procesos de adsorción pueden ser efectivos siempre y cuando se seleccionen los adsorbentes adecuados. En estos casos son de preferencia materiales con una gran capacidad de adsorción como el carbón activado, la alúmina, la sílice o el óxido férrico. Sin embargo, estos materiales resultan caros y difíciles de separar del residual después de su uso [Agarwal y col. 2013].

Se puede decir que los métodos convencionales para la remoción de metales en solución están limitados por barreras económicas, técnicas y ambientales, especialmente cuando la concentración de los metales en el residual es baja, en el orden de los 100 ppm [Abdel-Ghani y El-Chaghaby, 2014].

### **I.3.- Biorremediación de metales pesados.**

Algunos organismos y sus productos son de gran aplicación en procesos de bioadsorción o bioacumulación de metales pesados en solución, los mismos ofrecen una alternativa a las técnicas convencionales para la eliminación o recuperación de metales. En base a lo anterior se ha generado un gran interés en la extracción de iones de metales pesados de aguas residuales utilizando procesos biotecnológicos [Villegas, 1995].

La resistencia o tolerancia experimentada por microorganismos es posible gracias a la acción de diferentes mecanismo [Lloyd., 2003]. Estos fenómenos son:

Bioacumulación: involucra un sistema de transporte de membrana que internaliza al metal pesado presente en el entorno celular con gasto de energía. Una vez incorporado el metal pesado al citoplasma, éste es secuestrado por la presencia de proteínas ricas en grupos sulfhidrilos llamadas metalotioneínas o también puede ser compartimentado dentro de una vacuola, como ocurre en hongos, (Valls y De Lorenzo, 2002).

Biomíneralización: Los microorganismos son capaces de precipitar metales en forma de carbonatos e hidróxidos, mediante un mecanismo de resistencia codificado en plásmidos. Aparece por el funcionamiento de una bomba que expulsa el metal tóxico presente en el citoplasma hacia el exterior celular en contracorriente a un flujo de iones hidronios ( $H^+$ ) hacia el interior celular. Esto

produce una alcalinización localizada sobre la superficie celular externa y por lo tanto la precipitación del metal pesado. Otra forma de precipitar los metales es a través de la formación de sulfuros o fosfatos, como resultado de alguna actividad enzimática celular. [Lloyd., 2001; Lovley., 2000].

Biotransformación: Involucra un cambio químico sobre el metal pesado, como por ejemplo en el estado de oxidación o metilación. Esta transformación biológica de los metales pesados que resultan tóxicos mediada por enzimas microbianas, puede dar como resultado compuestos poco solubles en agua o bien compuestos volátiles [Jianlong., 2001].

Quimiosorción: Describe aquellas reacciones donde los microorganismos biomineralizan un metal, formando un depósito primario. Depósito que funciona como núcleo de cristalización, con la subsecuente deposición del metal de interés, promoviendo y acelerando así el mecanismo de mineralización. Un ejemplo de este proceso es el agregado de Fe en un efluente a tratar, en presencia de bacterias reductoras del sulfato. Estos microorganismos producen sulfuros que precipitan en forma de FeS, sobre la superficie celular. Los otros metales contaminantes utilizan el FeS formado como soporte y cristalizan sobre sus cristales. Luego, aprovechando las propiedades magnéticas del Fe, pueden separarse fácilmente de la fase soluble, descontaminando así el material [Valls., 2002].

Biosorción: El término biosorción se utiliza para referirse a la captación de metales que lleva a cabo una biomasa completa (viva o muerta), a través de mecanismos físico-químicos como la adsorción o el intercambio iónico. Cuando se utiliza biomasa viva, los mecanismos metabólicos de captación pueden contribuir en el proceso [Cañizares-Villanueva, 2000].

#### **I.4. Bioadsorción. Fundamento teóricos, tipos de adsorción y factores influyentes.**

La bioadsorción es el resultado de la atracción entre las moléculas de la superficie del sólido (biomasa) y las del fluido (solución con metal). En los procesos de adsorción, al soluto retenido se le denomina adsorbato y el sólido sobre el que se

retiene es el adsorbente o simplemente sorbente. Como adsorbentes se utilizan sólidos que se presentan una gran superficie de contacto, y en general suelen ser porosos.

En los procesos de bioadsorción se alcanza equilibrio entre el metal bioadsorbido y la concentración del metal en la biomasa. Este equilibrio depende del tipo disponible de grupos funcionales en el biomaterial, el metal estudiado y las características de la matriz alrededor de las especies de bioadsorbente.

#### 1.4.1.- 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.

#### 1.4.2. Factores que influyen en el proceso de adsorción.

Varios son los factores que afectan la bioadsorción de iones metálicos en la biomasa, entre otros, son de mayor importancia el pH, la dosis de biomasa utilizada, la concentración inicial del ión metálico y el tiempo de contacto.

##### 1.4.2.1. Efecto del pH.

La concentración de iones  $H^+$  es uno de los factores más importantes que afectan en la adsorción [Pagnanelli, 2003]. Los metales en disolución acuosa se encuentran en forma de diferentes especies químicas en función del pH de la disolución. Este hecho es un indicativo de la fuerte dependencia que existirá entre el pH de la disolución y la posibilidad de recuperación del metal, ya que si varían

las características de las especies, sobre todo volumen y carga total, también varían las posibles interacciones entre el metal y la superficie del material adsorbente. Además, cabe considerar que la superficie del material se puede ver afectada al ponerse en contacto con disoluciones ácidas o básicas, provocando reacciones con su superficie que modifiquen la capacidad de establecer interacciones con el metal. Una variación del pH provoca modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, pudiendo alterar la capacidad de interacción con las especies metálicas.

#### *1.4.2.2. Efecto de la dosis de biomasa utilizada.*

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, ocurre 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.

#### *1.4.2.3. Efecto de la concentración inicial del ión metálico (soluto).*

Uno de los parámetros más importantes, ya que normalmente un aumento de la cantidad de metal en disolución permite aumentar su recuperación. Este aumento está causado por el equilibrio que se establece entre el metal en disolución y el metal adsorbido por el material adsorbente, equilibrio que depende en cada caso de la cantidad de metal inicial de la disolución. Para conocer la efectividad de un adsorbente es necesario conocer cuál es la cantidad máxima de metal (capacidad máxima) que puede adsorber. Los materiales adsorbentes establecen diferentes equilibrios de recuperación de metal cuando se ponen en contacto con disoluciones de diferente concentración de metal. Estos equilibrios dependen en todos los casos de las condiciones experimentales y son diferentes para cada temperatura. Al representar los resultados de los equilibrios entre la cantidad de metal adsorbido y la cantidad que queda en la disolución, para unas determinadas condiciones, se obtiene la isoterma de equilibrio y su ecuación se puede determinar utilizando distintos modelos.

#### *1.4.2.4. Tiempo de contacto.*

Intervienen diversas etapas difusión externa, difusión interna, fijación superficial y transferencia de materia en el sistema. Por lo tanto para cada sistema metal-adsorbente se establecen unos equilibrios determinados y la velocidad de adsorción dependerá fundamentalmente de la naturaleza de estas relaciones. En todos los procesos de adsorción es necesario conocer el tiempo que el sistema tarda en alcanzar el equilibrio, es decir el momento a partir del cual, por más que se mantenga el contacto entre el adsorbato y el metal no se producirá más adsorción. [Fiol, 2001]

### **1.5. Cinética de la bioadsorción.**

Las isothermas de adsorción han sido ampliamente usadas para modelar el equilibrio de bioadsorción y para predecir las interacciones del metal a diferentes concentraciones y condiciones ambientales.

Las isothermas también producen varios parámetros cinéticos y termodinámicos que pueden ser utilizados para entender claramente el mecanismo involucrado en este proceso. [Gupta y col. 2010] A los procesos de bioadsorción le han sido aplicados varios modelos cinéticos entre los que se pueden destacar por su uso extendido el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden.

Las ecuaciones más comúnmente utilizadas para describir los datos experimentales son las isothermas de Freundlich y de Langmuir, ambos son modelos no lineales que sugieren que el metal cubre una sola capa en la superficie de la biomasa.

El modelo de pseudo-primer orden, también denominado modelo de Lagergren, asume que el ión metálico se une solo a un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente [Ghaedi y col. 2013].

El modelo cinético de pseudo-segundo orden asume que el paso limitante de la reacción involucra interacciones químicas que conducen a la unión del ión

metálico a la superficie a través de enlaces tan fuertes como los enlaces covalentes [Gupta y Bhattacharyya, 2011].

El criterio para determinar la conveniencia del ajuste de un modelo a una serie de datos experimentales incluye el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y el valor de  $q_e$  calculado. Cuando la  $R^2$  del modelo se acerca a la unidad y la  $q_e$  calculada es igual a la  $q_e$  experimental, entonces se asume que el modelo muestra el mejor ajuste a los datos experimentales.

La bioadsorción de los iones metálicos sobre varios bioadsorbentes ha sido reportada por varios autores que sigue una cinética de pseudo-segundo orden. Esto sugiere que el paso limitante en la bioadsorción de los iones metálicos puede deberse a la quimiadsorción incluyendo fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre el sorbato y el bioadsorbente, formación de complejos por coordinación y quelación [Kushwaha y Sudhakar, 2013].

#### 1.5.1. Tipos de isothermas de adsorción.

La relación en equilibrio entre un adsorbente y un soluto son explicadas satisfactoriamente a través de las isothermas de adsorción [Mittal y col. 2010]. Las isothermas de adsorción describen la relación entre la masa de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente y la concentración de este soluto en la solución.

Las isothermas de adsorción son caracterizadas por parámetros definidos que expresan las propiedades superficiales y la afinidad de un adsorbente y también pueden ser usados para comparar las capacidades de los adsorbentes para diferentes solutos bajo determinadas condiciones físico-químicas [Bulgariu y Bulgariu, 2012].

En la literatura son empleados varios modelos de isothermas de adsorción para ajustar los datos experimentales con el objetivo de estudiar la naturaleza de los procesos de bioadsorción. Estos modelos incluyen isothermas de dos parámetros como son la de Langmuir, la de Freundlich y la de Dubinin-Radushkevich [Abdel-Ghani y col. 2014].

#### *1.5.1.1. Isotherma de Langmuir*

El modelo de isoterma de Langmuir asume una superficie con sitios de adsorción distribuidos uniformemente, con energías de adsorción equivalentes y sin interacción entre las especies adsorbidas. Este modelo fue desarrollado por Irving Langmuir en 1916 y asume que una vez que el sitio ha sido ocupado, no podrá continuar la adsorción en él. De esta forma, la superficie eventualmente alcanzará un punto de saturación que representa el estado máximo de adsorción [Farhan y col. 2013].

La característica esencial de la isoterma de Langmuir puede ser expresada en términos de un parámetro adimensional denominado Factor de separación ( $R_L$ ). Este parámetro indica si la naturaleza de la adsorción será favorable o desfavorable. El proceso de adsorción como función del Factor de separación puede ser descrito como desfavorable si  $R_L > 1$ , lineal si  $R_L = 1$ , favorable si  $0 < R_L < 1$  e irreversibles en caso de que  $R_L = 0$  [Esmaeili y Beni, 2015].

#### *1.5.1.2. Isotherma de Freundlich*

El modelo de la isoterma de Freundlich se aplica para describir los procesos de adsorción sobre superficies heterogéneas con la interacción entre las especies adsorbidas. La aplicación de la ecuación de Freundlich también sugiere que la energía de adsorción decrece exponencialmente al ocuparse los centros de adsorción de un adsorbente [Farhan y col. 2013]. La isoterma de Freundlich es una ecuación empírica basada en la adsorción de los iones sobre una superficie heterogénea [Esmaeili y Beni, 2014].

Los valores de  $n$  indican el grado de no linealidad entre la masa de soluto adsorbido y su concentración en la solución de tal forma que si  $n=1$ , entonces la adsorción es lineal, si  $n < 1$ , se dice que la adsorción es un proceso químico y si  $n > 1$ , entonces la adsorción es un proceso físico [Farhan y col. 2013].

#### *1.5.1.3. Isotherma de Dubinin-Radushkevich*

El modelo de la isoterma de Dubinin-Radushkevich es una ecuación semi-empírica donde el proceso de adsorción sigue un mecanismo de llenado de los poros del

adsorbente. Este modelo asume que la adsorción tiene un carácter multicapas, que involucra las fuerzas de Van der Waals y es aplicable a los procesos de adsorción física [Boparai y col. 2011].

La Energía libre media de adsorción (E) por mol de bioadsorbente que es transferida a la superficie del sólido desde una distancia infinita en el seno del fluido puede ser obtenida a partir de las constantes dadas por el modelo de Dubinin-Radushkevich y es un parámetro habitualmente usado para distinguir un proceso de adsorción física de uno de adsorción química [Itodo e Itodo, 2010; Dada y col., 2012; Esmaeili y Beni, 2015].

Para valores de E menores de  $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , se infiere que el proceso de bioadsorción es de naturaleza física en la que intervienen las fuerzas de interacción débiles electrostáticas de Van der Waals; valores de E entre 8 y  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indican que en el proceso de bioadsorción predomina el intercambio de iones y para valores de E superiores a  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , entonces se considera que la bioadsorción es de naturaleza química, predominando la formación de enlaces estables entre el adsorbente y los iones metálicos [Boparai y col. 2011].

#### **I.6. Selección de bioadsorbentes. Características generales de los bioadsorbentes empleados en la investigación.**

En la adsorción de aniones y cationes se emplean como adsorbentes materiales que pueden ser de naturaleza química y/o biológica, siendo estos últimos de mucho interés en la actualidad. Entre los materiales de origen biológico (biomasas) que pueden ser utilizados como bioadsorbentes, pueden encontrarse: microorganismos (bacterias y hongos), vegetales macroscópicos (algas, gramíneas y plantas acuáticas) y algunas partes o tejidos específicos de vegetales (cáscaras y/o semillas), donde la remoción del metal por la biomasa puede ocurrir por diferentes mecanismos, como formación de complejos, coordinación, formación de quelatos, intercambio iónico, adsorción y/o precipitación inorgánica [Volesky, 1990].

A pesar de que se han encontrado diferentes tipos de bioadsorbentes, que son efectivos para concentrar y recuperar metales pesados [Villaescusa, 2000]. Uno

de los factores principales al seleccionar un biadosorbente es su origen. Éstos pueden ser los siguientes [Vieira y Volesky, 2003]:

- Residuos procedentes de procesos industriales, por lo que deberían obtenerse gratuitamente o a muy bajo coste.
- Organismos fácilmente disponibles y en grandes cantidades en la naturaleza.
- Organismos que se reproduzcan rápidamente, especialmente cultivados para procesos de biosorción.

#### 1.6.1. *Cocos nucifera* L.

La cáscara de coco seca (*Cocos nucifera*), es un desperdicio urbano que puede ser utilizado como material biosorbente de metales pesados, por presentar un gran potencial debido al elevado contenido de lignina, entre 35-45 %, y celulosa entre 23-43 % [Carrijo y Liz, 2002]. La celulosa y la lignina son biopolímeros reconocidamente asociados a la remoción de metales pesados [Gaballah, I., et al, 1997; Hunt, 1986].

Esta planta es una gran palmera habitual en los grandes espacios de Asia y África; árbol de la familia de las Palmáceas (*Palmaceae*), especie *Cocos nucifera*, que puede llegar a medir hasta 30 m de altura, marcado por numerosos anillos que señalan la posición de las hojas que ha ido perdiendo. En el extremo superior lleva un ramillete con una veintena de hojas, por lo general curvadas en forma de arco. El fruto cuelga en racimos de 10 a 20 nueces o más; en cada árbol puede haber, según la época, 10 o 12 de estos racimos

En su estado natural el coco consta de varias partes:

Pericarpio es decir, la parte del fruto que envuelve y protege a la pulpa y las semillas se divide en varias cortezas o capas que pueden reseñarse de la siguiente manera: epicarpio o parte exterior del pericarpio, cuando éste consiste en dos o más capas de diferente textura: ceroso, lustroso, de color verde o amarillento que como una piel rodea todo el fruto.

Mesocarpio o parte intermedia del pericarpio, fibroso, de 4 a 5 cm de espesor, con forma de pelos.

Endocarpio o capa interior, leñosa, que dispone de 3 orificios próximos en disposición triangular, fuertemente adherida a la cáscara leñosa, se encuentra la carne del fruto rodeada de una fina y delicada capa rojiza. En su cavidad central se encuentra un líquido muy dulce llamado "agua de coco", semi-transparente y comestible.

La capa fibrosa (cáscara) no tiene valor alimenticio. El polvo de la elaboración de las cáscaras para obtener fibras (bonote) se ha recomendado como agente portador de la melaza [Carrijo y Liz, 2002].

#### 1.6.2. Microorganismos con capacidad de adsorber iones metálicos.

Son muchos los microorganismos con capacidad de adsorber iones metálicos. Está en dependencia de la atracción electrostática de cationes metálicos por la carga negativa de la superficie en la membrana celular. La capacidad de adherir el metal está en función de la especie microbiana y depende de la constitución química de la estructura celular. El mecanismo base es el mismo, pero cambia el agente que adsorbe el metal.

En Gram-positivos, normalmente la cantidad de metal adsorbido es mucho mayor que la que correspondería estequiométricamente, se explica por un mecanismo de dos etapas: 1. Solo se adsorben los iones metálicos que se unen estequiométricamente con los sitios activos de la membrana; 2. Los metales unidos actúan como lugares de nucleación para la deposición de más metales de la solución, formando agregados llamados metaloides [Volesky, 2001].

En Gram-negativos, la membrana exterior de la pared celular está constituida de dos capas de lípidos distribuidos de modo que su parte polar las cabezas hidrofílicas, se sitúan en la superficie, donde su cara exterior proporciona los lugares para la interacción con los iones metálicos. Ambos mecanismos son similares y, por tanto, se da un volumen adsorbido mayor al esperado estequiométricamente [Volesky, 1990].

## **I.7. Descripción del proceso de producción de las empresas objeto de estudios.**

### **I.7.1. Empresa Conformadora 30 de Noviembre.**

Esta empresa perteneciente al grupo ACINOX, se encuentra ubicada en el km<sup>2</sup> de la carretera a la Refinería "Hermanos Díaz", provincia Santiago de Cuba. La misión de la misma es: la conformación de clavos, tornillos (como es conocida), tuercas, arandelas, rayos de bicicletas y cubiertos de mesa (para hotelería y uso doméstico), artículos para la construcción (grampas de techo, espigas de ventana, bisagras, ensambles de persianas), servicios internos de trefilados de alambón y galvanotecnia, orientados a satisfacer las necesidades de clientes tanto en el mercado nacional como internacional con eficiencia, eficacia y calidad. El proceso productivo de la planta consta de diferentes operaciones unitarias las cuales se reportan en la Anexo I.1.

### **I.7.2. Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba.**

La Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, perteneciente al Ministerio de la Construcción, se encuentra ubicada en el Km. 2½ de la Carretera de la Refinería en la Zona Industrial de la Ciudad de Santiago de Cuba.

Desde el año 1966 inició sus funciones como un establecimiento de la Empresa Fibrocemento de Santiago de Cuba , contando desde entonces con un Taller de Tejas OP y un área de producciones moldeadas manualmente, tales como: tanques, bebederos, caballetes, conexiones sanitarias, etc. todas de tecnología criolla.

El proceso productivo en la empresa está dividido en 3 talleres que realizan con diferentes tecnologías para la obtención de diversas producciones (Anexo I.2); esto provoca el vertimiento de grandes cantidades de residuales líquidos contaminados con cromo (VI) producto de las materias primas que ingresan en el proceso tecnológico; aguas que se vierten al río Yarayó afectando el equilibrio ecológico e influyendo de forma negativa en el medio ambiente.

## **CAPITULO II.- PARTE EXPERIMENTAL**

### **II.1.- Materiales y Métodos**

Para la realización de los experimentos en este trabajo, se utilizaron los materiales y equipos del Laboratorio de Química Ambiental del Departamento de Química (DQ) y del Centro de Estudios de Biotecnología Industrial (CEBI), pertenecientes a la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, así como el Laboratorio de análisis de la Facultad de Ingeniería Química y Agronomía, de la Universidad de Oriente.

La preparación de las soluciones para los ensayos químicos se realizó según los procedimientos normativos de operación de cada una de las técnicas de análisis establecidas en la unidad analítica del CEBI (APHA, 1998).

#### **II.1.1. Método para la determinación de cromo (VI).**

Para dar seguimiento a la variación de la concentración de cromo (VI) en el estudio de bioadsorción, se empleó el método espectrofotométrico basado en la reacción de oxidación-reducción de cromo hexavalente con 1,5- difenilcarbazida (UNI-CHEM) en medio ácido para dar Cr (III) y 1,5-difenilcarbazona, solución de color rojo-violeta que se lee espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540 nm. La intensidad del color es directamente proporcional a la concentración de cromo hexavalente.

##### *II.1.1.1.- Preparación y estandarización de las soluciones de Cr (VI).*

###### *Preparación de la curva de calibración.*

- a) Se tomaron con pipeta alícuotas de la solución estándar de dicromato de potasio ( $K_2Cr_2O_7$ ) de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en el intervalo de 0,5 - 10 mL para preparar soluciones de concentración en un intervalo de 0,1- 2,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- b) Se acidificó por adición de 5 gotas (0.25 mL) de ácido fosfórico y 2 gotas (0,1 mL) de ácido sulfúrico (conc.). El pH de la solución se ajusta a un intervalo 1,6-2,2 unidades de pH para el desarrollo óptimo del color Tewari y col. [2005], utilizando un pH-metro (PATROCINIC) con electrodo de vidrio combinado.
- c) Posteriormente se adicionó 2 mL de solución 1,5 difenilcarbazida en acetona.

d) Pasado 5-10 minutos se completó el desarrollo de color del complejo formado (rojo- violeta) y se procede a la lectura de la densidad óptica a longitud de onda de 540nm, en cubetas de vidrio de 1 cm, en un espectrofotómetro (GÉNESIS). La lectura de la absorbancia es corregida determinando la diferencia de absorbancia de las muestras y patrones con agua destilada y un blanco de reactivo.

e) Con los valores de densidad óptica y concentración de los patrones, se obtuvo la ecuación de la recta ( $y= 0,6245x + 0,0085$ ), para su posterior uso en el cálculo de las concentraciones de las muestras analizadas.

#### *Tratamiento de la muestra.*

Las muestras analizadas, fueron filtradas a través de un filtro Milipore acoplado a jeringuilla (White GSWP,  $0,22 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ) para eliminar los sólidos que pueden interferir en el análisis, esto se realiza antes de las 24 h de ser colectada. Las muestras filtradas recibieron el mismo tratamiento que los patrones. La concentración de cromo (VI) presente en las muestras se determinó a través de la ecuación de la recta.

#### II.1.2.- Adsorbentes estudiados

El estudio de adsorción de cromo (VI) se realiza empleando como bioadsorbentes la cáscara seca del fruto de la planta *Cocos nucífera* L. obtenidas de los alrededores de la Universidad de Oriente y la cepa bacteriana autóctona C-01 obtenida por Cascaret y col. [2010] del residual líquido de la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

##### *II.1.2.1.-Obtención de la cáscara seca del fruto de la planta Cocos nucífera L.*

La cáscara de coco seca (*Cocos nucífera*, L.), fue secada al sol y se utiliza en forma de polvo, luego de pasar las operaciones de cortado, molienda y tamizado, se lava con agua bidestilada (para eliminar cualquier material soluble que se encuentre presente y pueda interferir en el proceso de adsorción) y se seca en estufa (Aiset) a 105 °C.

### *II.1.2.2- Crecimiento y obtención de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.*

*Crecimiento de la cepa:* se realizó siguiendo la metodología establecida para el crecimiento bacteriano. Para revitalizarlas, se utilizó caldo nutriente que contiene peptona como fuente de nitrógeno-10g, extracto de carne como fuente de proteínas y aminoácidos- 3g y NaCl- 5g.

A las soluciones de caldo nutriente 9 g.L<sup>-1</sup>, previamente esterilizadas en (AUTOCLAVE SELECTA) a 101 °C, 15 min y 1 atm.; luego se le adicionó el inóculo previamente sembrado en cuñas de agar nutriente. El crecimiento se realizó durante 24 h bajo agitación en zaranda (SELECTA) a 150 rpm incubados durante 48 h a 150 rpm y 30±2 °C. El pH se ajustó a 7,2 ± 0,2 unidades en pH-metro (PACITONIC-ALEMANIA).

La biomasa fue separada mediante centrifugación en centrífuga (NEOFUGE 5 HEAL FORCE, CHINA) durante 20 min a 4500 rpm, lavadas dos veces con agua destilada, sometidas a un secado a 121°C en estufa ((AISET-YLD-6000-China) hasta peso constante (8 ± 2h) y almacenadas en frascos herméticamente tapados y en desecadora.

### *II.1.3.- Muestreo, conservación y análisis de las de muestras*

Las muestras de análisis (matrices reales) de la Fábrica de Fibrocemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba fueron tomadas antes y después del sistema de tratamiento (decantador) y del sedimentador respectivamente, en envases de plástico de 1,5 L de capacidad. La toma y conservación de las mismas, se realizó mediante la metodología establecida en el Standard Methods [1998].

Considerando que en los procesos de adsorción influyen los parámetros químicos-físicos: temperatura (T), pH, Conductividad Eléctrica y concentración del metal de interés, se procede a la determinación de estos en las muestras tomadas de las matrices reales, según el procedimiento establecido en Standard Methods [1998].

II.1.4.- Normativa empleada para el análisis de los resultados.

Los parámetros físico-químicos determinados a las aguas residuales provenientes de la Planta Galvánica de la Fábrica Conformadora “30 de Noviembre” y fábrica de Fibrocemento, se comparan con la NC 27:2012, Clase (C) y NC 521:2007, Clase (E).

Se determina la capacidad de adsorción de Cr (VI) por la biomasa estudiada y se compara la concentración del metal en solución con los que reporta la NC 521:2007.

II.1.5.- Análisis estadístico de los resultados.

Los datos fueron procesados en una computadora Pentium IV, con ayuda del Sistema Estadístico Statgraphics plus, versión 5.1. Todos los gráficos fueron realizados utilizando el Microsoft Excel versión 2010. Para detectar diferencias significativas se realizó una comparación de medias.

## II.2.- PROTOCOLOS EXPERIMENTALES

El plan de trabajo experimental se llevó a cabo a través de la ejecución de los siguientes protocolos

1. Determinación de parámetros físicos-químicos en residuales generados en los procesos industriales de las fábricas de Fibrocemento Santiago y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

2. Determinación de los parámetros óptimos para la bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara de Coco y la biomasa de la cepa bacteriana autóctona C-01.

a. Selección del pH óptimo para la bioadsorción del cromo (VI).

b. Determinación de la influencia del tamaño de la partícula en el proceso de bioadsorción.

c. Evaluación de la influencia de la dosis de adsorbente en la bioadsorción de cromo (VI).

d. Determinación del tiempo óptimo para la bioadsorción de cromo (VI).

e. Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal, para la remoción de cromo (VI) en las muestras analizadas.

3. Determinación de los parámetros de equilibrio y estudio de la cinética de bioadsorción de cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01.

4. Evaluación de la remoción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados en matrices reales.

II.2.1.- Protocolo para la determinación de parámetros físicos–químicos en residuales generados en los procesos industriales de las fábricas de Fibrocemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

Los parámetros determinados en los residuales generados en las fábricas objetos de estudios, se realizó a través de 1 muestreo realizado en el mes de febrero.

Fábrica Conformadora “30 de Noviembre”: 1- en el área del sedimentador, donde convergen las aguas residuales del proceso productivo de la fábrica después del tratamiento de neutralización que se realiza en la Planta Galvánica de la Fábrica (Anexo II.1)

Fábrica Fibrocemento Santiago: 2- Las muestras de análisis (matrices reales) fueron tomadas antes después del sistema de tratamiento (decantador) procedentes del taller 1 de la Fábrica.

Para ambos casos, las muestras fueron depositadas en envases de plástico de 1,5 L de capacidad. Tanto la toma como la conservación de las mismas, se realizó mediante la metodología descrita en el Standard Methods [APHA, 1998].

Una vez recolectadas las muestras se les determinó los parámetros físicos y químicos establecidos en el trabajo:

Temperatura (T), pH, Conductividad Eléctrica ( ), composición metálica, para todos los casos cumpliendo por lo establecido en el Standard Methods [1998].

II.2.2.- Protocolo para la determinación de los parámetros óptimos para la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de Coco y la biomasa de la cepa bacteriana autóctona C-01.

a. Selección del pH óptimo para la bioadsorción del cromo (VI).

Cuando se empleó como bioadsorbente la cáscara de coco los experimentos de adsorción fueron realizados por triplicado en matraces enlermeyers de 250 mL de capacidad, utilizando 5 g/L de biomasa seca de 1 mm de tamaño de partícula y un nivel de concentración de Cr (VI) de  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , con agitación en zaranda rotacional (Selecta) a 175 rpm ( $2,91 \text{ s}^{-1}$ ) durante 1 h a temperatura ambiente.

Las soluciones de cromo (VI) fueron preparadas a partir de un patrón primario de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y obtenidas de una solución estándar de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en volumétricos de 100 mL. Para el ajuste del pH en el intervalo de estudio (2- 8 unidades) se utiliza un pH-metro (PATROCINIC) por adición de soluciones diluidas de HCl (Uni-chem) e NaOH (UNI-CHEM). La solución sobrenadante se por filtro Milipore (White GSWP,  $0,22 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ) de 47 mm de diámetro. Una vez alcanzado el tiempo de contacto establecido de la solución con el bioadsorbente, se procede a la determinación de cromo (VI) según lo descrito en el epígrafe II.1.2.

Po otra parte, para los experimentos de adsorción con la cepa estudiada se utilizaron  $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de biomasa según lo reportado por Pérez [2006] la cual establece que la dosis de adsorbente se debe encontrar en el rango de 0,5 a  $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a temperatura ambiente. El nivel de concentración estudiado es de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  bajo agitación en zaranda a 200 rpm durante 1h. Para el ajuste del pH en el intervalo de estudio (3,5- 6,5 unidades) se utiliza un pH-metro (PATROCINIC).

b. Determinación de la influencia del tamaño de la partícula en el proceso de adsorción.

Este parámetro fue considerado para el caso de la cáscara de coco. Para la evaluación de la influencia del tamaño de partícula en la remoción del cromo (VI), previamente se realizó un análisis de la granulometría utilizando vibrador con tamices de porosidad de 0,42; 0,297; 0,149; 0,125 y 0,074 mm. Posteriormente se procedió a la realización de los experimentos de adsorción en matraces

enlarmeyers ajustándose al pH óptimo alcanzado en el epígrafe II.2.2 a, utilizando 5,0 g.L<sup>-1</sup> de biomasa a temperatura ambiente, a un nivel de concentración de Cr (VI) de 1,84 mg.L<sup>-1</sup>, con agitación en zaranda a 175 rpm (2,91 s<sup>-1</sup>), durante 1h. Pasado este tiempo se procede de igual forma que el experimento anterior.

c. Evaluación de la influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción de cromo (VI).

Los experimentos para el estudio de la influencia de la dosis de adsorbente en la remoción de cromo (VI) por la cáscara de coco, fueron realizados por triplicado, utilizando 1, 2, 3, 4, 5 y 6 g.L<sup>-1</sup> de biomasa seca a temperatura ambiente, con agitación en zaranda a 175 rpm (2,91 s<sup>-1</sup>) durante 1h. Dicha experiencia se realiza a los valores óptimos de pH y granulometría del adsorbente, obtenidos en experimentos anteriores, a un nivel de concentración de cromo (VI) de 1,84 mg L<sup>-1</sup>. La solución sobrenadante, luego del experimento, es filtrada con un filtro Milipore (White GSWP, 0,22± 0,2 µm) de 47 mm de diámetro. Finalmente se determina la concentración de cromo (VI) según lo descrito anteriormente.

Los experimentos para evaluar la influencia de la dosis de la cepa bacteriana autóctona C-01, fue realizado por triplicado, utilizando 0,2, 0,4, 0,6 y 0,8 g.L<sup>-1</sup> de biomasa seca a temperatura ambiente, con agitación en zaranda a 175 rpm (2,91 s<sup>-1</sup>) durante 1h. Dicha experiencia se realiza a un valor óptimo de pH obtenido en experimentos anteriores, a un nivel de concentración de cromo (VI) de 1,84 mg•L<sup>-1</sup>. La solución sobrenadante, luego del experimento, es filtrada con un filtro Milipore (White GSWP, 0,22± 0,2 µm) de 47 mm de diámetro. Finalmente se determina la concentración de cromo (VI) según el epígrafe II.1.2.

d. Determinación del tiempo óptimo para la adsorción de cromo (VI).

Para conocer el tiempo óptimo de adsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco, y para la biomasa seca de la cepa C-01 la experimentación se realiza en los tiempos 30, 60; 90 y 120 min en las mismas condiciones de agitación y nivel de concentración del metal; así como al pH, granulometría y dosis de adsorbente óptimas, obtenidas en los experimentos anteriores. La concentración de cromo

(VI) se determina tanto al inicio de la experimentación (tiempo 0) como al final, mediante la técnica establecida en el epígrafe II.1.2.

e. Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal, para la remoción de cromo (VI) en las muestras analizadas.

La evaluación de la influencia de la concentración de cromo (VI) en el proceso de adsorción por la cáscara de coco y la cepa autóctona C-01, se realiza en las mismas condiciones de experimentación anterior, teniendo en cuenta los parámetros óptimos alcanzados en los experimentos anteriores. Los niveles de concentración estudiados fueron 1,0; 1,5; 1,84; y 3,0 mg•L<sup>-1</sup>, escogidos de acuerdo a los estudios reportados en la literatura y a los niveles de concentración en que se encuentra el cromo hexavalente, en los residuales más frecuentes de la provincia.

II.2.3. - Protocolo para la determinación de los parámetros de equilibrio y estudio de la cinética de adsorción de cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01.

II.2.3.1.- Protocolo para la determinación de los parámetros de equilibrio.

Para describir el comportamiento de la biomasa de la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01 como bioadsorbentes de cromo (VI) a los resultados experimentales obtenidos les fueron aplicados los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir, y Dubinin-Radushkevich. Estos modelos tienen el propósito de relacionar la concentración del ion metálico en solución con la cantidad adsorbida en la superficie del bioadsorbentes (Malkoc y col. 2005).

El modelo de Freundlich evaluado por la ecuación II.1:  $\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log k$ , donde  $q_e$  es la cantidad de cromo adsorbido en el equilibrio (mol/g),  $C_e$  es la concentración de cromo en solución en el equilibrio (mol/L),  $K$  y  $1/n$  son las constantes de Freundlich.

La representación lineal de  $\ln(q_e)$  contra  $\ln(C_e)$ , mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo. Las constantes  $K_f$  y  $n$  fueron

calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

El modelo de la isoterma de Langmuir asume la formación de una monocapa sobre la superficie del bioadsorbentes sin que exista interacción entre los iones metálicos adsorbidos en los sitios adyacentes (Esmaeili y Beni, 2014). Se utilizó la ecuación representada en (Esmaeili y Beni, 2014).

Los datos de adsorción también fueron evaluados usando la isoterma de adsorción de Langmuir en su forma lineal según:  $\frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} = \frac{K_d}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}}$ , [ecuación II.2], donde es  $C_e$  es la concentración del ión metálico en solución en equilibrio ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $K_d$  y  $q_{m\acute{a}x}$  son la constante de Langmuir y la máxima capacidad de adsorción, respectivamente,  $q_{m\acute{a}x}$  es la cantidad de cromo absorbido en el equilibrio ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

La representación lineal, mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo. Las constantes  $q_{max}$  y  $b$  fueron calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

La ecuación de Dubinin-Radushkevich, es usada para diferenciar la adsorción física de los iones metálicos de la adsorción química (Esmaeili y Beni, 2015). Para la aplicación de este modelo se utilizaron las ecuaciones.

Los datos fueron evaluados con la isoterma de adsorción de Dubinin-Radushkevich (D-R) en su forma lineal (Helfferich J. y cols. 1962.) [ecuación II.3],

$\ln C_e = \ln a_{max} - \beta \epsilon^2$ , donde  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi que se calcula con la ecuación II.4.

$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$  [Ecuación II.4], donde  $R$  es la constante de los gases, de  $8,314 \text{ kJ/ mol}\cdot\text{K}$  y  $T$  es la temperatura absoluta en grados Kelvin.

Donde:  $q_{DR}$  es la capacidad máxima de adsorción ( $\text{mmol/g}$ ),  $b_{DR}$  es el coeficiente de actividad relacionado con la energía libre de adsorción ( $\text{mol}^2/\text{KJ}^2$ ) y  $\epsilon$  es el potencial de Polanyi.

Las constantes  $q_{DR}$  y  $D_R$  se determinaron a partir de la representación lineal de  $\ln(q_e)$  vs  $t^2$ . La representación lineal de  $\ln(q_e)$  contra  $t^2$ , mostrará una recta si los datos experimentales se corresponden con el modelo. Las constantes  $q_{DR}$  y  $D_R$  fueron calculadas a partir del intercepto y la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales respectivamente.

II. 2.3.2.- Estudio de la cinética de adsorción de cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01.

Con el objetivo de evaluar el mecanismo cinético del proceso de bioadsorción cromo (VI), por la cáscara de coco seca y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01, fueron aplicados a los datos experimentales obtenidos en el estudio del tiempo óptimo, los modelos para reacciones de pseudo-primero y pseudo-segundo orden.

Para el modelo de pseudo-primero orden fue utilizada la ecuación dada por (Langergren, 1898 tomada de Sao y col. 2014):

Donde,  $q_e$  y  $q_t$  representan la cantidad de cromo (VI) adsorbido por la biomasa en el equilibrio y al tiempo  $t$  respectivamente,  $k_1$  (1/min) es la constante de la razón de adsorción de pseudo-primero y se calculó a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales, los que fueron representados en un gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$ .

Para el modelo de pseudo-segundo orden fue utilizada la ecuación presentada por (Ho y McKay, 1999) para las condiciones límites cuando  $t \rightarrow 0$  y  $q_t \rightarrow 0$  representada por, donde  $k_2$  (g/mg•s) es la constante de la razón de adsorción de pseudo-segundo orden, la cual se calculó a partir del intercepto de la recta de mejor ajuste a los datos experimentales, los que fueron representados en un gráfico de  $t/q_t$  contra  $t$ .

II.2.4.- Protocolo para la evaluación de la remoción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados en las matrices reales.

Para la realización de este estudio las matrices reales fueron los residuales líquidos de la Conformadora 30 de Noviembre y la Fábrica de Fibrocemento de

Santiago de Cuba, los niveles de concentración de cromo (VI) evaluados en cada uno de los residuales fueron de 1,16 y 0,35 mg•L-1 respectivamente. Las demás variables como el pH, dosis de bioadsorbentes, tamaño de partícula, concentración inicial del metal y tiempo de contacto, fueron establecidos según el estudio realizado en el epígrafe II.2.2.

### **III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las industrias que se dedican a la producción de materiales necesarios como tanques, bebederos, caballetes, conexiones sanitarias, clavos, tornillos, tuercas, arandelas, rayos de bicicletas y cubiertos de mesa (para hotelería y uso doméstico), artículos para la construcción (grampas de techo, espigas de ventana, bisagras, ensamble de persiana), servicios internos de trefilados de alambón y galvanotecnia; están orientadas a satisfacer las necesidades de clientes tanto en el mercado nacional como internacional con eficiencia, eficacia y calidad; además de estar entre las que más inciden en la contaminación de las aguas.

Esto se debe a que los residuos que generan en muchas de sus operaciones, contienen metales en disolución acuosa, que alcanzan rápidamente las aguas naturales, contaminando de esta manera los ecosistemas que impactan. Para lograr que estas industrias minimicen la contaminación al medio ambiente, se hace necesaria la búsqueda de alternativas de tratamiento para el vertimiento de residuales con contenido de metales, así como dar un mayor uso a los residuales que se generan.

El uso de biomasa muerta de origen microbiano o vegetal para la bioadsorción de metales tóxicos, es un procedimiento que reduce los niveles de concentración de forma rápida y económica viable en comparación con los métodos tradicionales. A continuación se muestran los resultados de esta investigación.

#### **III.1.- Determinación de parámetros físicos-químicos en residuales generados en los procesos industriales de las fábricas Fibrocemento Cemento y la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.**

La captación de metales se lleva a cabo en la superficie celular (biomasa) a través de mecanismos físicos-químicos como adsorción o intercambio iónico, lo cual ha adquirido especial atención por sus aplicaciones potenciales, como estrategia en la protección del medio ambiente y recuperación de metales pesados presentes en efluentes industriales. En el presente trabajo, se procedió a la determinación de parámetros físicos-químicos de interés para esta investigación, los cuales se presentan a continuación:

**pH:** El valor de pH del agua tiene influencia en muchas reacciones que tienen lugar en el seno de la misma. En aguas neutras o ligeramente alcalinas predomina la eliminación de oxígeno, mientras que en aguas ácidas domina la evolución de burbujas de hidrógeno [Skoog y col., 2005]. Es una propiedad de carácter químico de vital importancia para el desarrollo de la vida acuática. Tiene influencia sobre determinados procesos químicos y biológicos, así como en la naturaleza de las especies iónicas que se encuentran en su seno.

**Temperatura (T):** Es una variable física que influye notablemente en la calidad del agua. Afecta a parámetros o características tales como: solubilidad de gases y sales, cinética de las reacciones químicas y bioquímicas, desplazamientos de equilibrios químicos, tensión superficial y desarrollo de organismos presentes en el agua [Orozco y col., 2004].

**Conductividad:** La conductividad eléctrica describe la capacidad de las sustancias de conducir la corriente eléctrica bajo la acción de una fuente externa que genera un campo eléctrico. El transporte de la electricidad en las soluciones de electrolitos es realizado por los iones. Este parámetro da una buena apreciación de la concentración de los iones en disolución [Skoog y col., 2005]. Los electrolitos disueltos en las aguas hacen que estas sean más conductoras, a medida que sea mayor la concentración de los mismos, ya que entra en juego las interacciones iónicas; por tanto en principio, debe existir una relación directa entre conductividad del agua y los electrolitos disueltos.

**Cromo hexavalente:** En estado de oxidación este elemento presenta su mayor toxicidad, aspecto que se tuvo en cuenta para su determinación en dos industrias ubicadas en la zona industrial que vierten sus residuales líquidos sin tratar a la bahía de Santiago de Cuba.

III.1.1.-Parámetros físicos-químicos del residual generado por la industria de Fibrocemento Cemento de Santiago de Cuba.

Las muestras del residual, procedente del taller N° 1 de la fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, fue tomada antes y después del sistema de tratamiento

(decantador), para la posterior determinación de los parámetros químicos-físicos de importancia en el proceso de adsorción. En la tabla III.1 se reportan los valores medios obtenidos.

Los parámetros obtenidos del residual, después de aplicarle el sistema de tratamiento, fueron comparados con la norma cubana [521:2007] Clase E: Áreas marinas donde se desarrollan la actividad marítimo- portuaria. Los valores de pH y cromo hexavalente, están por encima de los límites máximos permisibles para las descargas de aguas residuales a las zonas costeras y cuerpos receptores [NC 521:2007], que es de (5,5-9,0) para el pH y de (0,2 mg•L<sup>-1</sup>) para el cromo (VI) La temperatura (30°C) y la conductividad (3,5 mS/cm), se encuentran dentro del límite máximo permisible regulado; por lo que no constituyen factores con incidencia negativa [NC 27:2012].

III.1.2.-Parámetros físicos-químicos del residual generado por la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

Las industrias que se dedican a la producción de piezas metálicas se encuentran entre las que más inciden en la contaminación de las aguas, debido a que los residuos que generan en muchas de sus operaciones, contienen metales que se encuentran en forma líquida y alcanzan rápidamente las aguas naturales, contaminando de esta manera los ecosistemas que impactan [Vullo, 2003]. En la tabla III.2 se muestran los valores medios de los parámetros físicos-químicos determinados a las muestras residuales dela Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.La comparación de estos valores con el máximo permisible según la NC 27:2012 para los diferentes parámetros indica que:

- El valor de pH presenta un marcado carácter ácido, por lo cual no cumple con lo establecido en la norma, que infiere la ineficiencia del tratamiento primario (neutralización) establecido, previo al vertido de las mismas al cuerpo recepto

Tabla III.1 Parámetros químicos-físicos determinados a las muestras residuales de la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio</b>	
	<b>Antes</b>	<b>Después</b>
pH (U)	11,5±0,02	10,50±
T (°C)	30,0±0,03	30,00±
Conductividad ( <b>mS/cm</b> )	2,24±0,11	0,66±0,09
Cromo (VI)( mg•L <sup>-1</sup> )	0,35	0,33

Tabla III.2.- Parámetros químicos-físicos determinados a las muestras residuales de la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

<b>Parámetro</b>	<b>Valor medio</b>
pH (U)	4,86±0,02
T (°C)	26,6±0,10
Conductividad ( <b>mS/cm</b> )	5,94±0,06
Cromo (VI) ( mg•L <sup>-1</sup> )	1,16±0,03

- La temperatura es un parámetro que cumple con lo establecido en la norma, lo que indica que no existe contaminación térmica que contribuya a la reducción de la solubilidad de oxígeno (no afectando a la vida acuática en el cuerpo receptor), al aumento de la solubilidad de las sales y a la aceleración de los procesos de putrefacción [Orozco y col., 2004].
- El valor medio de la conductividad se encuentran por encima del límite máximo permisible (3,5 mS/cm), regulado para el vertido de aguas residuales a cuerpos receptores según [NC 27:2012]; esto indica la alta salinidad de este residual, debido a la presencia de sales empleadas en el proceso de producción de la planta.
- La NC 27:2012, “Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y alcantarillados. Especificaciones”, establece un límite para el vertimiento de residuales con contenido metálico, para el caso de cromo hexavalente el LMP es de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En cambio, tomando en cuenta la estación de monitoreo en el río Yarayó, cuya desembocadura está cerca de la Bahía de Santiago de Cuba, y a la vez muy cerca del vertido del residual; para tener una referencia de lo que significan estas concentraciones de metales, se comparan los resultados obtenidos con la NC 521:2007 “Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones”. Clase (E); partiendo de esto, la concentración de cromo (VI) ( $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) está muy por encima de lo que establece esta NC ( $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ); lo que confirma la alta peligrosidad de este residual.

### **III.2.- Determinación de los factores de mayor influencia sobre la capacidad de bioadsorción de la biomasa seca de cáscara del fruto de Cocos nucífera L. y de la cepa bacteriana autóctona C-01, sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.**

Existen algunos factores como el pH, tamaño de partícula, tiempo, concentración de adsorbente y del metal, influyen en el proceso de bioadsorción. Esto hace necesario estudiar detalladamente el proceso y conduce al estudio de estas variables para los adsorbentes utilizados en esta investigación.

III.2.1.-Factores de mayor influencia sobre la capacidad de bioadsorción de la biomasa de cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera*L. sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.

a. *Selección del pH óptimo para la adsorción del cromo (VI).*

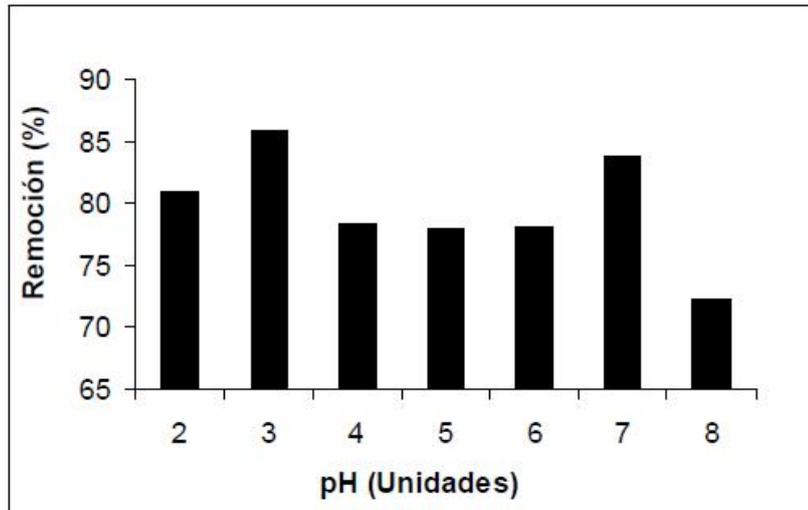
El intervalo de pH objeto de estudio fue de 2 a 8 unidades. Es una de las variables más importantes en el proceso de remoción de metales pesados, ya que la especiación del metal en la solución puede cambiar dependiendo de este valor [Volesky, 1995].

La figura III.1 muestra los resultados obtenidos en el experimento.), el mayor porcentaje de remoción de Cr (VI) (85,9%) fue observado en un valor de pH igual a 3 unidades, a este valor de pH la especie predominante en la solución es el dicromato [Gaballah et al, 1997]. Los resultados coinciden con lo reportado por Candelaria Tejada y col, para la adsorción de este ión, usando como bioadsorbentes la cáscara de la naranja modificada y carbón activado obtenido de la misma.

Entre 4 y 6 unidades de pH se observa una disminución en el porcentaje de remoción con valores inferiores al 80 %, mientras que a un valor de 7 unidades se observa un ligero incremento (83,8 %), pero disminuye a 72,3 % a un valor de 8 unidades de pH. Según Human y DML Torem (2008), el mejor porcentaje de remoción de cromo (VI), en cáscaras de coco, fue observado en un valor de pH igual a 2 unidades alcanzando una remoción superior a 80 % [Huamán, G. and D.M.L, 2008].

A pH de 2,5 unidades la remoción disminuye a valores aproximadamente de 68 %. Sin embargo, muchos autores indican un pH óptimo de remoción en un rango de 2,0 a 3,0 unidades, en cambio, otros reportan como pH óptimo para la remoción de cromo (VI) por cepas de hongos *R. arrhizus* y levaduras *Saccharomyces cerevisiae*, un rango de 1,5 - 2,5 unidades durante un tiempo de contacto de 4 h [Nourbakhsh, M. et al, 1994; Tewari et al, 2005].

Con respecto a las biomasas naturales, la mayoría de los autores reportan un pH óptimo de 2,0; entre estas se pueden citar: la corteza de eucalipto, bagazo y pulpa



**Figura III.1.**-Influencia del pH en la remoción de cromo (VI) por cáscara de coco seca. *Condiciones experimentales:*  $C_0 = 1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $a (2,91 \text{ s}^{-1})$ ;  $C (\text{biomasa}) = 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y tiempo de contacto de 1 hora.

de caña de azúcar [Sharma and Forster, 1994] y la cáscara de arroz modificada químicamente según Egges y col., 2011.

A valores bajos de pH se activa la protonación de la superficie del adsorbente, lo cual estimula una fuerte atracción por los iones cromo (VI) de la solución cargados negativamente, lo que induce a un incremento en la bioadsorción de este metal al aumentar la acidez de la solución. Sin embargo, cuando el pH aumenta, se incrementa la concentración de iones  $\text{OH}^-$ , conduciendo a cambios en la superficie del adsorbente, dificultando la bioadsorción de los iones cromo (VI) cargados negativamente, lo cual conduce a la disminución de la adsorción del metal a esos valores de pH.

Los resultados obtenidos muestran claramente la importancia del pH en el proceso de remoción de metales pesados. Su influencia en el proceso de biosorción de iones metálicos, se da por la competencia entre los iones del metal y los iones hidronio, presentes en la solución, por los sitios activos en la superficie de la biomasa. La dependencia de la captura de los iones por la biomasa en función del pH, puede justificarse por la asociación o disociación de algunos grupos funcionales presentes, como por ejemplo, los grupos carboxilo.

Es conocido que a bajos valores de pH la mayoría de estos grupos no se encuentran disociados, no pudiéndose unir a los iones de los metales presentes en la solución; sin embargo pueden participar en reacciones de formación de complejos. Cuando el valor del pH aumenta, existe una mayor cantidad de grupos funcionales (carboxilo), que se encuentran cargados negativamente y son capaces de atraer iones con carga positiva [Chubar et al, 2004; Selatnia et al, 2004].

*b. Determinación de la influencia del tamaño de partícula en el proceso de adsorción.*

Otro parámetro estudiado es el tamaño de partícula de la cáscara de coco. Es conocido que la capacidad de adsorción de diferentes materiales varía de acuerdo con el tamaño de partícula; consecuentemente, la superficie de contacto entre el sorbente y la fase líquida (solvente) también tiene un papel importante [Huamán, G. and D.M.L, 2008].

Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula en la eficiencia de remoción de los iones cromo (VI) fueron realizados experimentos utilizando diferentes rangos de granulometría. El tamaño de partícula osciló de 0,41 mm hasta un tamaño de partícula menor que 0,074 mm. La concentración de biomasa utilizada fue de 5g/L, siendo el pH ajustado a 3 unidades, tiempo de contacto de 1 hora y posteriormente fue determinada la concentración de cromo hexavalente en el equilibrio ( $C_e$ ).

La tabla III.3 muestra los resultados alcanzados en el estudio de la influencia del tamaño de partícula en el proceso de bioadsorción. Se observa un incremento en los porcentajes de adsorción de cromo (VI) de 69,0 a 94,3 % de remoción con la reducción del tamaño de partícula. Huamán y Torem, 2008, describen que el tamaño de partícula en la cáscara de coco, varían entre 0,297 a 0,044 mm, se obtiene un ligero incremento en la adsorción de cromo (VI) con la reducción del tamaño de partícula.

Es importante resaltar que la forma de la superficie de las partículas influye en la adsorción. Según Volesky [1990] las partículas de mayor tamaño con formas esféricas, en general, presentan una adsorción mejor, debido a que tienen una mayor transferencia de masa comparadas con las partículas pequeñas. En este caso, la mayor adsorción es atribuida a la transferencia de masa dentro de las partículas del sorbente.

Cuando el proceso de adsorción de los iones de un metal en un sorbente sólido, se basa en la adsorción en la superficie de la partícula, se observa una mejor adsorción en partículas más pequeñas. La capacidad de intercambio varía con el tamaño de la partícula, siendo más elevado en tamaños finos, por ser mayor su superficie específica.

*c. Evaluación de la influencia de la dosis de adsorbente en la adsorción de cromo (VI).*

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, se alcanza una mayor adsorción, pero lo ideal es llegar a una relación de equilibrio

Tabla III.3. Influencia del tamaño de partícula (PS) de la cáscara de coco seca en la remoción de cromo (VI).

<b>Tamaño de partícula (mm)</b>	<b>Ce (mg•L-1)</b>	<b>Remoción (%)</b>
0,410-0,296	0,57	69
0,295-0,149	0,49	73
0,148-0,125	0,40	78
<0,074	0,11	94

entre la cantidad de adsorbente y la concentración de metal, para lograr un resultado óptimo de adsorción.

La experiencia fue realizada a un valor de pH de 3 unidades, a un tamaño de partícula menor que 0,074 mm, Co de 1,84 mg•L<sup>-1</sup>, a 2,91 s<sup>-1</sup> y tiempo de contacto de 1 hora. La tabla III.4 muestra un incremento en el porcentaje de remoción de cromo hexavalente, a medida que aumenta la dosis de adsorbente (1 g/L a 6 g.L<sup>-1</sup>) se alcanza porcentajes de remoción de 64,2 y 94,6 respectivamente. Para la determinación de la existencia o no de diferencias significativas entre las medias de las concentraciones en el equilibrio, obtenidas para una dosis de adsorbente de 5 y 6 g.L<sup>-1</sup>, fue realizado un contraste hipótesis donde:

Hipótesis Nula:  $\mu_1 - \mu_2 = 0,0$

Hipótesis Alternativa:  $\mu_1 - \mu_2 \neq 0,0$

Como resultado se obtuvo que dada una muestra de 3 observaciones con una media de 0,1 y desviación típica de 0,03, la segunda muestra, de 3 observaciones con una media de 0,099 y desviación típica de 0,02; el estadístico (t calculado) es igual a 0,0012. Puesto que el p-valor para el test es superior o igual a 0,05, la hipótesis nula no puede rechazarse para el 95,0 % del nivel de confianza.

Por lo antes expuesto se puede inferir que a partir de una dosis de cáscara de coco igual a 5 g.L<sup>-1</sup> en la bioadsorción de cromo (VI), se alcanza rápidamente el equilibrio, lo cual coincide con lo reportado por Huamán y Torem [2008] y Egges y col. [2011], usando como bioadsorbente la cáscara de arroz modificada químicamente.

d. *Determinación del tiempo óptimo para la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco seca.*

En el estudio del tiempo óptimo para la bioadsorción de cromo (VI), fue determinada la cantidad de cromo (VI) adsorbida por la biomasa en el tiempo, (tabla III.5).

Los resultados infieren que la bioadsorción del cromo (VI) es dependiente del tiempo, lo cual sugiere que la retención del ión, puede ser por la interacción con

Tabla III.4. Porcentaje de remoción de cromo hexavalente en función de la dosis de adsorbente de la cáscara de coco seca.

<b>Concentración del adsorbente (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ce (mg•L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoción (%)</b>
1	0,65	64,2
2	0,53	70,7
3	0,45	75,5
4	0,40	78,3
5	0,10	94,5
6	0,09	94,6

Tabla III.5. Influencia del tiempo de contacto de la cáscara de coco seca con la disolución de Cr<sup>6+</sup>, en los porcentajes de remoción de este metal.

<b>Tiempo (min)</b>	<b>Remoción (%)</b>
30	44,56
60	94,56
90	94,67
120	94,72

grupos funcionales localizados en la superficie de la biomasa utilizada. A partir de los 60 minutos de contacto del bioadsorbente con la solución estudiada, se adsorbe el 94,6 % del cromo (VI) existente en el medio, alcanzando rápidamente el equilibrio. También otros autores reportan un tiempo óptimo de 60 min, para la remoción de plomo por cáscara de naranja [39] y de 2 h para la remoción de cromo (VI) por la corteza de eucalipto [35], valores que son inferiores a los obtenidos por Granados y col (24 horas) y Candelaria Tejada y col (120 minutos) quienes estudiaron la adsorción de este ión utilizando fosfato de calcio sintetizado, la cáscara de la naranja modificada y el carbón activado obtenido a partir de ella, respectivamente.

e. *Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal en la remoción de cromo (VI).*

En el estudio de la influencia de la concentración inicial del metal en la remoción de cromo (VI), los experimentos fueron realizados a valores óptimos de pH (3 unidades), tamaño de partícula ( $PS < 0,074$ ), dosis de adsorbente ( $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y tiempo de contacto (1 hora) a  $2,91 \text{ s}^{-1}$ .

Como se muestra en la tabla III.6 a valores bajos de concentración del metal (1,0; 1,5 y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) la biomasa estudiada mostró los mayores valores de porcentaje de remoción (superiores al 90%), sin embargo, para altos valores de concentración (2,5 y  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) se obtienen valores de remoción inferiores al 90 %. Algunos autores [Tewari, 2005; Baiand Abraham, 2001] sostienen que la cantidad de metal eliminado por las biomazas de diferentes microorganismos, tales como *M. hiemalis* y *R.nigricans*, aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en solución.

Se encuentran discrepancias con los resultados de este trabajo, debido a que la biomasa utilizada mostró la mayor capacidad de remoción a bajas concentraciones. Pero coinciden con los obtenidos por Cárdenas y col. [2008], quienes trabajaron en la adsorción de cromo (VI) por el hongo *Paecilomyces sp.*

Tabla III.6. Influencia de concentración inicial del metal en la remoción de cromo (VI) por la cáscara de coco seca.

<b>Concentración de cromo (VI) (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ce (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoción (%)</b>
1,00	0,02	98,0
1,50	0,08	94,7
1,84	0,12	93,5
2,00	0,33	86,8
3,00	0,56	81,3

III.2.2.- Determinación los factores de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción de de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01, sobre la eficiencia de remoción de cromo (VI) en soluciones acuosas.

Las bacterias pueden ser biosorbentes muy eficientes de metales. Es por esto que las tecnologías basadas en el uso de cepas bacterianas ofrecen una alternativa viable o ayudan a las técnicas convencionales en la eliminación y/o recuperación de metales.

a. *Estudio del proceso biosorción en función del pH.*

La remoción del cromo (VI) en función de los valores de pH se muestra en la figura III.2 para la cepa bacteriana autóctona. De estos resultados se infiere que el valor del pH de la solución es un factor importante en el proceso de biosorción, debido a la posibilidad que tiene la pared celular de algunos microorganismos, que contienen grupos como aminos, amidas, hidroxilos y carboxilos que pueden estar protonados o no, dependiendo del pH de la solución en contacto.

Incrementos del pH induce el aumento en el número de cargas negativas en la superficie del bioabsorbente y existe un número relevante de grupos funcionales desprotonados que favorecen la atracción electroquímica de los cationes.

Es interesante considerar que puede existir competencia de los cationes presentes en la solución con los iones hidronios en los sitios activos del adsorbente de naturaleza biológica. En este caso a un valor de pH de 6 unidades se evidencia el mayor por ciento de remoción de cromo (VI) lo cual se corresponde con la literatura reportada [Jong y Parry, 2004].

En la actualidad se ha trabajado con biosorbentes de naturaleza diferente y los resultados del proceso de biosorción en función del pH pueden ser variables dependiendo de la naturaleza y composición de los sitios de adsorción del material estudiado. Pueden referirse los resultados obtenidos con *Sargassum sp.*, *R. arrhizus*, *R.nigricans*, *Larrea tridentata*, *Medicago savita* y *Mucormeihi*, que reportan valores óptimos de adsorción en función del pH de 3,0; 2,0; 2,0; 6,0; 5,0 y 4,0 unidades respectivamente [Carmona y col., 2003; Sag y Kutsal, 1996; Gardea-Torres y González, 1998; Tobin y Roux, 1998].

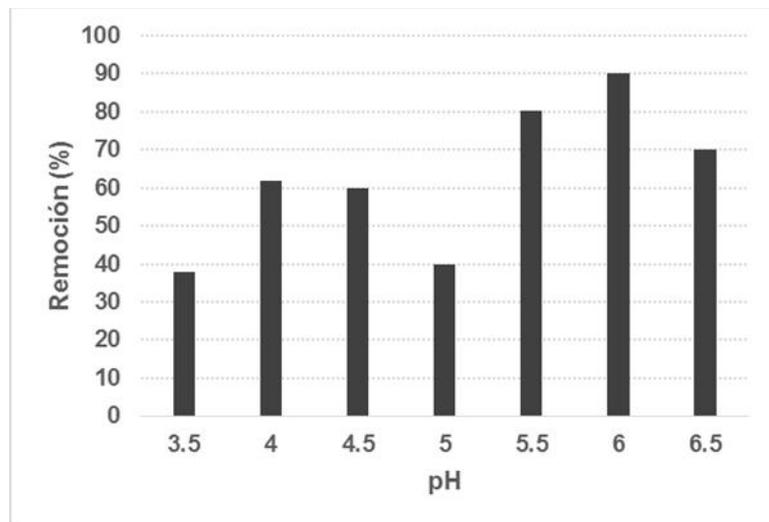


Figura III.2. Remoción de Cr (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C- 01 en función del pH.

El nivel de concentración de cromo (VI) analizado es de  $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , teniendo en cuenta que es el valor medio de concentración de cromo (VI) en el residual de una de las industrias objeto de estudio (Conformadora 30 de Noviembre), a un valor de pH de 6 unidades, determinado en los experimentos de dependencia de la adsorción en función del pH y una dosis de adsorbente de  $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  según establece [Jong y Parry, 2004]. Bajo estas condiciones la cepa bacteriana autóctona C-01, es capaz de alcanzar un porcentaje de remoción del 90,1 % del elemento metálico.

Es de vital importancia el hecho de que esta cepa presenta cadenas con esporas terminales, característica estructural que le permite una mayor resistencia a condiciones extremas del medio en que habitan.

*b. Estudio de la dosis de adsorbente.*

La tabla III.7 muestra un incremento en el porcentaje de remoción de cromo hexavalente a medida que aumenta la dosis de adsorbente de  $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , para alcanzar porcentajes de remoción de 48,3; 65,6 y 90,6 respectivamente. Para la determinación de la existencia o no de diferencias significativas entre las medias de las concentraciones en el equilibrio, obtenidas para una dosis de adsorbente de  $0,6$  y  $0,8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , fue realizado un contraste hipótesis donde:

Hipótesis Nula:  $\mu_1 - \mu_2 = 0,0$

Hipótesis Alternativa:  $\mu_1 - \mu_2 \neq 0,0$

Como resultado se obtuvo que dada una muestra de 3 observaciones con una media de 0,1 y una desviación típica de 0,03 y una segunda muestra, de 3 observaciones, con una media de 0,099 y una desviación típica de 0,02, el estadístico t calculado es igual a 0,0012. Puesto que el p-valor para el test es superior o igual a 0,05, la hipótesis nula no puede rechazarse para el 95,0 % del nivel de confianza. Por lo antes expuesto se puede inferir que a partir de una dosis de biomasa seca bacteriana igual a  $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  en la adsorción de cromo (VI), se alcanza rápidamente el equilibrio.

Tabla III.7. Remoción de cromo (VI) en función de la dosis de biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C- 01.

<b>Dosis de adsorbente (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ce (mg•L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoción (%)</b>
0,2	0,60	48,27
0,4	0,40	65,51
0,6	0,11	90,51
0,8	0,11	90,51

*c. Estudio del tiempo óptimo de bioadsorción.*

En el estudio del tiempo óptimo de bioadsorción de cromo (VI) la cantidad de este metal adsorbida por la biomasa seca, se muestra en la tabla III.8. Como se puede observar la adsorción del cromo (VI) es dependiente del tiempo, lo cual sugiere que la retención del ión puede ser a través de la interacción con grupos funcionales localizados en la superficie de la biomasa bacteriana utilizada. A partir de los 30 minutos de contacto del bioadsorbente con la solución estudiada ha sido adsorbido el 90% del cromo (VI) existente en el medio, alcanzando rápidamente el equilibrio.

*d. Evaluación de la influencia de concentración inicial del metal en la remoción de cromo (VI).*

En el estudio de la influencia de la concentración inicial del metal en la remoción de cromo (VI), los experimentos fueron realizados a valores óptimos de pH (6 unidades), dosis de adsorbente ( $0,6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) y tiempo de contacto (30 minutos) a  $2,91 \text{ s}^{-1}$ .

Como se muestra en la tabla III.9, a valores bajos de concentración del metal ( $1,0$ ;  $1,5$  y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) la biomasa estudiada mostró los mayores valores de porcentaje de remoción (superiores al 85%), sin embargo, para altos valores de concentración ( $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) se obtiene un valor de remoción inferior al 85 %.

Algunos autores [Tewari et al, 2005; Bai et al, 2001] sostienen que la cantidad de metal eliminado por las biomásas de diferentes microorganismos, tales como *M. hiemalis* y *R. nigricans*, aumenta en proporción directa con el incremento de la concentración del ión metálico en solución.

Los resultados coinciden con los obtenidos por Cárdenas y col, 2008, quienes trabajaron en la adsorción de cromo (VI) por el hongo *Paecilomyces sp.*

Tabla III.8. Remoción de Cr (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C- 01 en función del tiempo de contacto (pH = 6, Cr(VI) = 1,16 mg•L<sup>-1</sup>, 0,6 mg•L<sup>-1</sup> de biomasa)

<b>Tiempo (min)</b>	<b>% de remoción</b>
30	90,0
60	90,1
90	90,2
120	90,2

Tabla III.9. Remoción de cromo (VI) en función de la concentración inicial del metal por de la cepa bacteriana autóctona C-01.

<b>Concentración inicial del metal (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Ce (mg•L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Remoción (%)</b>
1,00	0,10	90
1,5	0,15	90
1,84	0,20	89
3,00	0,30	83

### **III.3.- Isotermas y cinética de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la cáscara del fruto de *Cocos nucífera* L. y la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona.**

El análisis de la operación de adsorción requiere del establecimiento de las relaciones de equilibrio y de la capacidad de adsorción de los sistemas; es decir, el establecimiento de la rapidez de la adsorción respecto a los fenómenos difusivos y cinéticos de superficie.

Los datos de equilibrio se expresan normalmente como isotermas de adsorción ya que son parte esencial para modelar este proceso y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la adsorción. Las isotermas también permiten estimar el grado de purificación que puede ser alcanzado, la cantidad de adsorbente requerido, y la sensibilidad del proceso respecto a la concentración del producto; es por ello que en el presente estudio se construyeron las isotermas de adsorción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados.

#### **III.3.1-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas.**

A los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción con soluciones sintéticas, les fueron aplicados tres modelos de isotermas de adsorción que permiten describir el comportamiento de los bioadsorbentes.

##### *III.3.1.1-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera* L.*

Para describir el comportamiento de adsorción del cromo(VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera* L., los datos obtenidos sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados usando los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich (D-R), los parámetros obtenidos para cada modelo se muestran en la tabla III.10. El modelo de Freundlich evaluado por la ecuación II.1

Tabla III.10. Parámetros de los modelos de adsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera L.*

<b>Modelo</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Langmuir	$q_m$ (mol.g <sup>-1</sup> )	0,0513
	Kd	0,0001
	R <sup>2</sup>	0,995
Freundlich	n	2,776
	$K_f$ (mol.g <sup>-1</sup> )	59,7
	R <sup>2</sup>	0,99
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	13,59
	(mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> )	0,003
	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	12,9099
	R <sup>2</sup>	0,99

Los valores de  $1/n$  y  $K$ , corresponden a la intensidad de adsorción y a la máxima capacidad de adsorción respectivamente; estos valores fueron obtenidos con la ayuda de la pendiente e intercepción de la línea recta mostrada en la figura III.3 y los valores correspondientes encontrados fueron 2,776 y 59,7 mol.g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Este modelo empírico puede ser aplicado tanto para una adsorción ideal sobre superficies heterogéneas como para una adsorción en multicapas. Valores fraccionales relativamente altos de  $1/n$  entre (0-1) demuestran una validez de la clásica isoterma de Freundlich sobre el intervalo de concentración de cromo estudiado. El valor obtenido de  $1/n$  es atribuido a la naturaleza heterogénea de la superficie del adsorbente con una distribución exponencial de la energía de los sitios de adsorción (Granados y cols. 2004).

Los datos de adsorción también fueron evaluados usando la isoterma de adsorción de Langmuir en su forma lineal según la [ecuación II.2].

La isoterma de Langmuir es probablemente el modelo más extensamente aplicado para una isoterma de adsorción; este modelo considera que la energía de adsorción de cada molécula es independiente de la superficie del material, la adsorción tiene lugar solamente sobre algunos sitios y no hay ninguna interacción entre las moléculas.

Se obtuvo una línea recta cuando se graficaron sobre el intervalo de concentración investigado (Figura III.4); la línea recta indica que la adsorción obedece el modelo de Langmuir. De la pendiente de la línea recta y la intercepción se obtuvieron los valores de la  $q_{\text{máx}}$  y  $K_L$  de 0,051 mol.g<sup>-1</sup> y 0,001 respectivamente, con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0,995$ .

Por otro lado, los datos también fueron evaluados con la isoterma de adsorción de Dubinin- Radushkevich (D-R) en su forma lineal (Helfferich J. y cols. 1962.) [ecuación II.3-4].

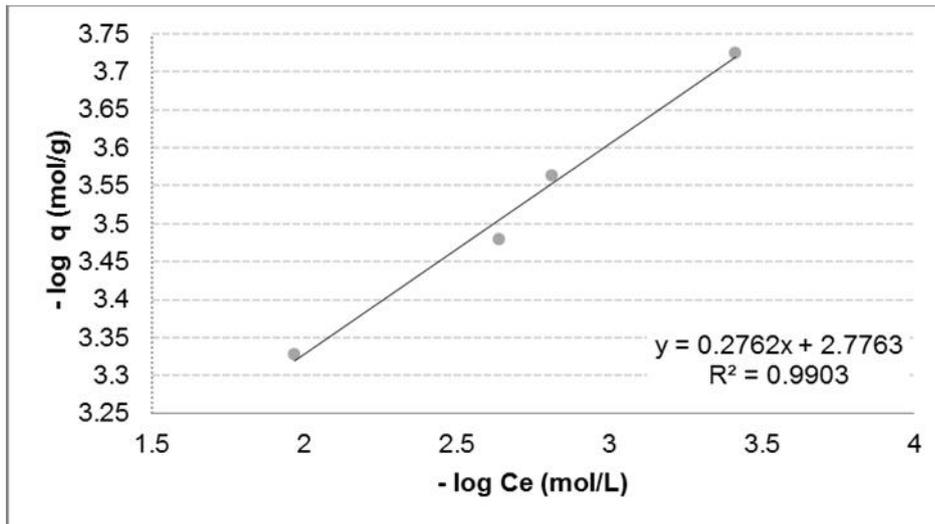


Figura III.3. Isotherma de adsorción de Freundlich de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L. (pH 3 unidades, tamaño de partícula  $PS < 0,074$ , dosis de adsorbente  $5 \text{ g.L}^{-1}$  y tiempo de contacto 1 h a  $2,91 \text{ s}^{-1}$ ).

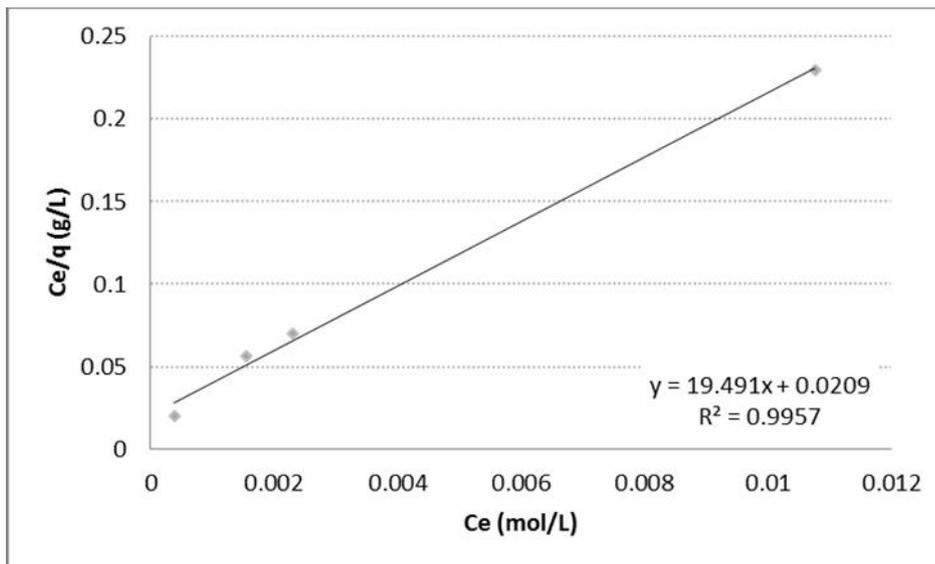


Figura III.4 Isotherma de adsorción de Langmuir de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L. (pH 3 unidades, tamaño de partícula  $PS < 0,074$ , dosis de adsorbente  $5 \text{ g.L}^{-1}$  y tiempo de contacto 1 hora a  $2,91 \text{ s}^{-1}$ ).

Una gráfica de  $\ln q_e$  vs.  $q_e^{-2}$  se muestra en la figura III.5. La aplicación del modelo de Dubinin-Radushkevich a los datos experimentales mostró un buen ajuste, permitiendo inferir un parámetro de utilidad en la evaluación del sistema de adsorción, la Energía libre media de adsorción (E) por mol de bioadsorbente, la que es transferida a la superficie del sólido desde una distancia infinita en el seno del fluido.

Este parámetro es habitualmente usado para distinguir un proceso de adsorción física de uno de adsorción química (Itodo e Itodo, 2010, Dada y col. 2012, Esmaeili y Beni, 2015).

Para valores de E menores de 8 kJ/mol, se infiere que el proceso de bioadsorción es de naturaleza física en la que intervienen las fuerzas de interacción débiles electrostáticas de Van der Waals; valores de E entre 8 y 16 kJ/mol, indican que en el proceso de bioadsorción predomina el intercambio de iones y para valores de E superiores a 16 kJ.mol<sup>-1</sup>, entonces se considera que la bioadsorción es de naturaleza química, predominando la formación de enlaces estables entre el adsorbente y los iones metálicos.

Los valores obtenidos de la máxima cantidad de cromo que pueden ser adsorbidos por la cáscara de coco y de la energía media de adsorción, obtenidas de la pendiente e intercepción de esta línea recta, fueron de 13,59 mol.g<sup>-1</sup> y E= 12,90 kJ.mol<sup>-1</sup>, respectivamente. La energía media de adsorción (E) fue valorada usando la relación  $E = 1 / (2 \cdot \text{pendiente})^{1/2}$ . El valor obtenido de E se encuentra en el intervalo de 8-16 kJ.mol<sup>-1</sup>, lo que refiere que el proceso de remoción del metal en la solución tuvo mediado por una adsorción por intercambio iónico.

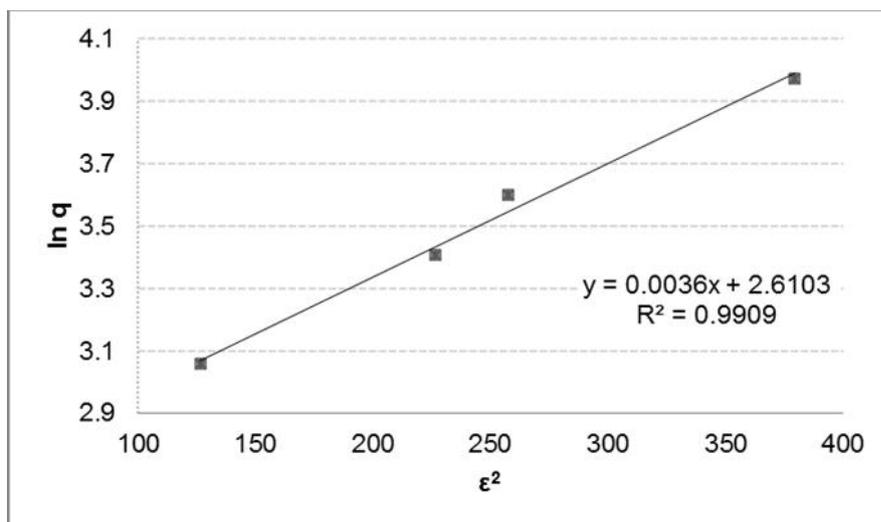


Figura III.5. Isotherma de adsorción de Dubinin-Radushkevich de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera L.* (pH 3 unidades, tamaño de partícula PS<0,074, dosis de adsorbente 5g/L y tiempo de contacto 1h a 2,91 s<sup>-1</sup>).

A partir del análisis anterior, la capacidad máxima de adsorción de la cáscara de coco por los tres modelos estudiados es superior a los reportados por otros autores. Granados y col [2009], reportan  $(2,0 \text{ y } 4,6) \cdot 10^{-2} \text{ mol/g}$  por el modelo de Langmuir y Freundlich respectivamente, en estudios de adsorción de cromo (VI) con fosfato de calcio; Egges y col. [2011] para la cáscara de arroz modificada químicamente con KOH y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  reportan valores de  $(4 \text{ y } 1,78) \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  y de  $1,4 \text{ y } 56,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$  para el modelo Freundlich y Langmuir, respectivamente. Candelaria y col [2014] para la cáscara de la naranja modificada y el carbón activado obtenido a partir de ella reportan valores de  $(0,004 \text{ y } 2,69 \cdot 10^{-9}) \text{ mol/g}$  por el modelo Langmuir, lo cual demuestra las potencialidades del empleo de este bioadsorbente en la recuperación de cromo (VI).

### *III.3.1.2-Isotermas de adsorción de cromo (VI) en soluciones acuosas por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.*

La bioadsorción es una propiedad de la biomasa, en particular de la microbiana, de inmovilizar y concentrar metales en soluciones acuosas (Brady y Tobin, 1995; Volesky y May-Philips, 1995; López *et al.*, 2000); es la primera etapa de acumulación de metales. Se trata de la adsorción del metal sobre la pared celular independientemente del metabolismo (Carmona *et al.*, 2005), los componentes de la superficie celular que actúan como bioadsorbentes son polímeros estructurales y extracelulares con un alto contenido de grupos funcionales, que interactúan con los metales atrapándolos en su estructura (Suárez y Reyes, 2002).

Para describir el comportamiento de adsorción del cromo (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01, los datos obtenidos sobre el efecto de la concentración inicial fueron probados usando los modelos de isotermas de adsorción de Freundlich, Langmuir y Dubinin-Radushkevich (D-R), utilizando el procedimiento descrito en el epígrafe III.3.1, los parámetros obtenidos para cada modelo se muestra en la tabla III.11.

Como puede observarse, los datos experimentales presentan un buen ajuste con el modelo de Langmuir ( $R^2=0,991$ ). De este modelo se obtuvo el valor de máxima capacidad de adsorción para la biomasa seca de la cepa C-01 autóctona, referido

Tabla III.11. Parámetros de los modelos de adsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona.C-01.

<b>Modelo</b>	<b>Parámetros</b>	<b>Valores</b>
Langmuir	$q_m$ (mol.g <sup>-1</sup> )	1,24
	Kd	0,002
	R <sup>2</sup>	0,991
Freundlich	n	1,026
	K (mol.g <sup>-1</sup> )	12,7
	R <sup>2</sup>	0,99
Dubinin-Radushkevich	$q_s$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,05
	(mol <sup>2</sup> /KJ <sup>2</sup> )	0,001
	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	70,71
	R <sup>2</sup>	0,985

Como  $q_m$  ( $q_m=1,24\text{mol/g}$ ), valor que resultó superior al obtenido con cáscara de coco, en el presente estudio y similar al obtenido por Candelaria y col [2014] para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo.

Por otra parte la constante  $K_f$  de la isoterma de Freundlich también muestra un valor elevado (12,7), lo que confirma que la adsorción del cromo (VI) desde la adsorción es un proceso que ocurre con facilidad. El valor de  $n$  calculado a partir de la pendiente de la recta de mejor ajuste (1,026), igualmente refleja que resulta un proceso intenso y coincide en indicar que la superficie del adsorbente es de naturaleza heterogénea teniendo en cuenta que el recíproco de  $n$  se mantiene en valores entre 0 y 1 [Aikpokpodión y col. 2010].

El valor de  $E$  obtenido fue de  $70,71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , lo que indica que para estas condiciones experimentales, existen evidencias de un proceso mediado por la adsorción química donde predomina la formación de enlaces estables entre los grupos funcionales presentes en la biomasa y el ión metálico, según el criterio derivado del modelo de Dubinin-Radushkevich, el cual mostró un coeficiente correlación ( $R^2=0.985$ ).

III.3.2.- Descripción de la cinética de adsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera*L. y la biomasa seca de la cepa 1 autóctona.

La cinética de adsorción es un elemento significativo en el tratamiento de un residual debido a que provee de información sobre los pasos y los mecanismos de las reacciones de adsorción [Gupta y col. 2010]. A estos procesos le han sido aplicados varios modelos cinéticos entre los que se pueden destacar por su uso extendido, el modelo de pseudo-primero orden y el de pseudo-segundo orden. [Sao y col., 2014, Ho y McKay, 1999].

El mecanismo cinético del proceso de bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L. y la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01, fue aplicado a los datos experimentales obtenidos en el epígrafe III.2. La adsorción de cromo (VI) por ambas biomásas se realizó como una función del tiempo de contacto vs la concentración, en  $0,35$  y  $1,16\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para *Cocos nucifera* L. y la cepa bacteriana autóctona C-01, respectivamente.

El modelo de pseudo-primer orden, también denominado modelo de Lagergren, asume que el ión metálico se une solo a un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente [Ghaedi y col. 2013]. Mientras que, el modelo cinético de pseudo-segundo orden asume que el paso limitante de la reacción involucra interacciones químicas que conducen a la unión del ión metálico a la superficie a través de enlaces tan fuertes como los enlaces covalentes [Gupta y Bhattacharyya, 2011].

Los valores de los parámetros obtenidos para ambos modelos son presentados en la tabla III.12. Las figuras III.6y III.7 muestran los modelos linealizados de las ecuaciones cinéticas aplicadas a los datos experimentales obtenidos del proceso de bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera*L. y la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.

La linealidad de los dos gráficos para la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01 indica la aplicabilidad de los dos modelos. Sin embargo, el valor del coeficiente de regresión obtenido para el modelo de pseudo-segundo orden ( $R^2= 1$ ) demuestra un mayor grado de ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudo-segundo orden, lo que también es una indicación de la prevalencia de un mecanismo de adsorción química, como el paso limitante de la velocidad de reacción [Zavvar y Seyedi, 2011], lo cual coincide con lo obtenido en el estudio de las isoterma de adsorción Dubinin-Radushkevich, ya que el valor de E obtenido fue de  $70,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , lo que indica que para estas condiciones experimentales, existen evidencias de un proceso mediado por la adsorción química.

El valor de la constante de la razón de adsorción de pseudo-segundo orden,  $k_2$ , para estas mismas condiciones de adsorción se estimó en  $0,10 \text{ g/mg}\cdot\text{s}$ . El valor de  $q_e$  por este modelo cinético para la cepa bacteriana autóctona C-01 es inferior al obtenido por Fernández col (  $4,64 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $R^2=99,25$ ) a un valor de pH de 6 unidades, quienes estudiaron la biosorción de cromo (VI) por biomasa de *Pencillium* sp. Inmovilizada sobre alginato de calcio, no obstante el valor del coeficiente de correlación es superior, lo que presenta un mejor ajuste de los datos experimentales el modelo cinético objeto de estudio.

Tabla III.12. Parámetros de los modelos cinéticos aplicados a la bioadsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01 y de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera*L.

<b>Parámetros</b>	<b>Pseudo- primer orden</b>	<b>Pseudo- segundo orden</b>
<b>cepa bacteriana autóctona C-01</b>		
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	0,21	0,112
k <sub>1</sub> (1/min)	0,00018	-
k <sub>2</sub> (g/mg·s)	-	0,10
R <sup>2</sup>	0,89	1
<b>cáscara del fruto de la planta de <i>Cocos nucífera</i> L.</b>		
qe (mg.g <sup>-1</sup> )	0,63	0,023
k <sub>1</sub> (1/min)	0,06	-
k <sub>2</sub> (g/mg·s)	-	0,58
R <sup>2</sup>	0,98	0,94

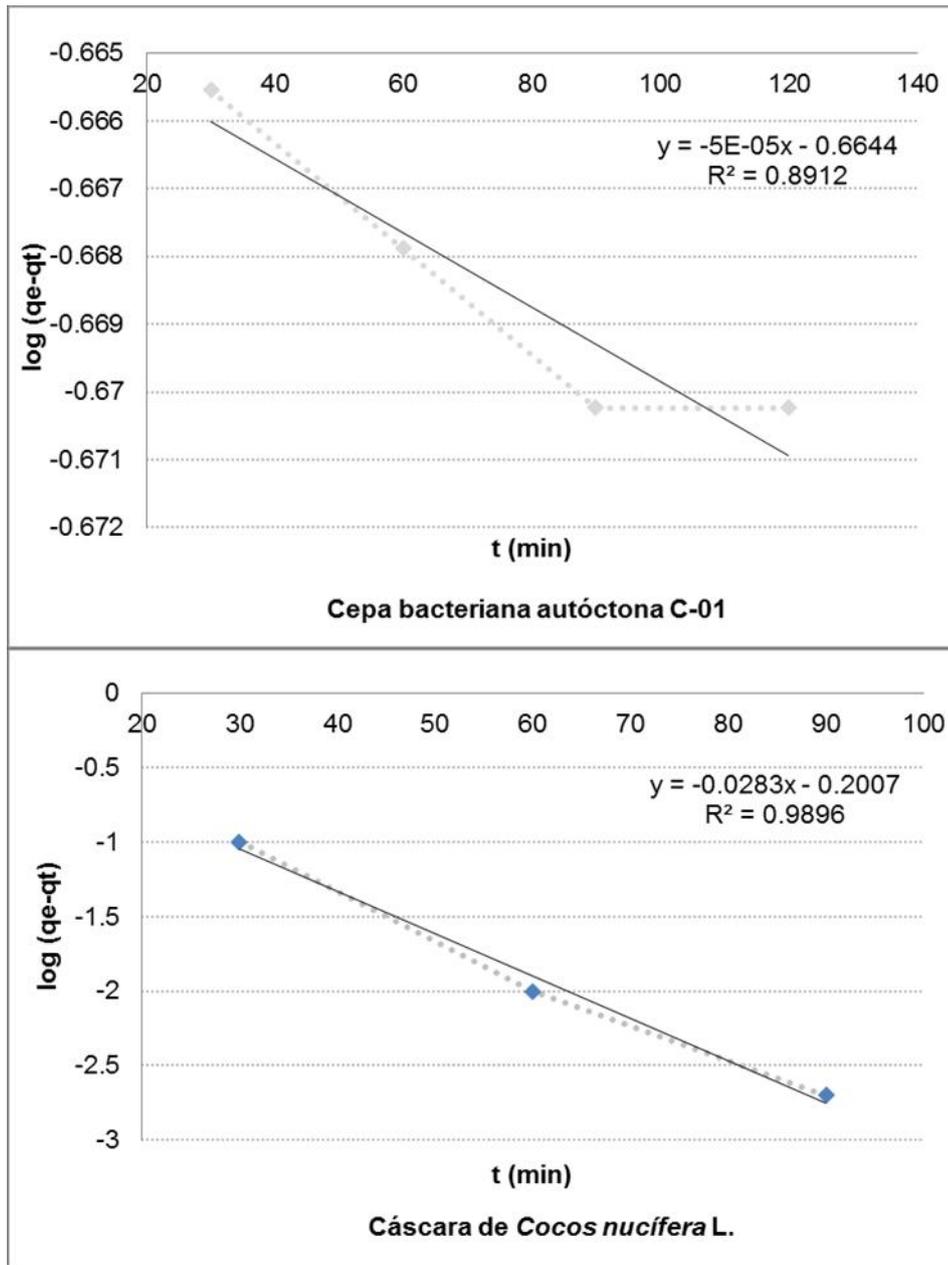


Figura III.6. Modelos linealizados de las cinéticas aplicadas (pseudo-primer orden) al proceso de bioadsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.y la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L.

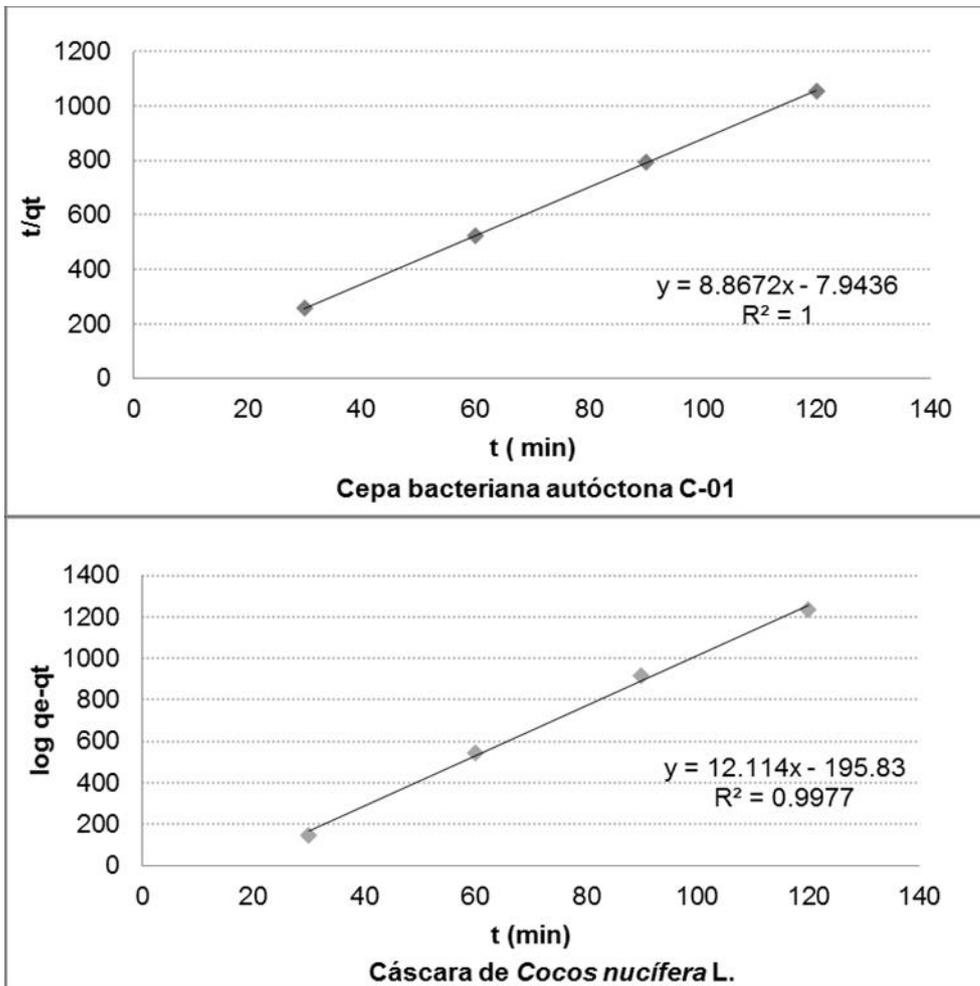


Figura III.7. Modelos linealizados de las cinéticas aplicadas (pseudo-segundo orden) al proceso de bioadsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01.y la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucifera* L.

Para el caso del estudio cinético de la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco se obtuvo que las dos curvas muestran linealidad, lo cual indica la aplicabilidad de los dos modelos. Sin embargo, el valor del coeficiente de regresión obtenido para el modelo de pseudo-primer orden ( $R^2= 0,98$ ) demuestra un mayor grado de ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudo-primer orden, por lo cual se puede asumir que el ión metálico se une solo a un sitio de adsorción en la superficie del adsorbente [Ghaedi y col. 2013], lo cual corrobora lo obtenido en el estudio de las isoterma de adsorción Dubinin-Radushkevich, ya que el valor de la E se encuentra en el intervalo de 8-16 kJ.mol, lo que infiere que el proceso de remoción del metal en la solución puede estar mediado por una adsorción por intercambio iónico.

En la tabla III.13 también se muestra una comparación de los valores de la constante cinética de diferentes adsorbentes reportados en la literatura para un modelo cinético de pseudo segundo orden; los obtenidos por los bioadsorbentes estudiados se encuentran en el intervalo observado por muchos autores, referente a biomásas vegetales y sintéticas; no encontrando reportes par biomásas microbianas. [M. Dakiky, 2002].

#### **III.4.- Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de Cocos nucífera L. y de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01 en matrices reales.**

La utilización de adsorbentes, como el carbón activado e intercambiador iónico a base de resinas, es prohibitiva en muchas situaciones debido a los altos costos asociados a su adquisición, implementación y operación. Es por esta razón que el centro de atención de muchas investigaciones es la búsqueda de adsorbentes de bajo costo, tanto de origen industrial como agrícola, que permitan reemplazar el carbón activado y las resinas de intercambio como materiales a utilizar en la remoción de metales pesados de las aguas residuales [Ibrahim, Nasser, & Khoury, 2012].

Tabla III.13 Valores de la constante cinética de diferentes adsorbentes reportados en la literatura para un modelo cinético de pseudo segundo orden.

<b>Adsorbentes</b>	<b>Constante de velocidad Pseudo segundo orden (k)</b>
Iodo clarificado	0,534
Ceniza de cáscara de arroz	0,0504
Alúmina activada	0,0787
Tierra de batán	0,1245
Aserrín	0,0877
Cenizas volantes (Fly Ash)	0,1301
Corteza de Neem	0,2176
Cáscara de yuca	0,7573
Cáscara de coco seca	0,58
Biomasa cepa bacteriana autóctona C-01	0,10

En el presente estudio se evaluó la potencialidad de los bioadsorbentes estudiados en dos de las industrias pertenecientes a la zona industrial de Santiago de Cuba que vierten sus residuales líquidos a la bahía con niveles de cromo (VI) por encima de los límites máximos permisibles establecidos en la norma, (NC:521, 2007)

III.4.1- Determinación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de la biomasa seca de la cepa bacteriana autóctona C-01 en residuales líquidos de la fábrica Fibrocemento de Santiago de Cuba.

En el epígrafe III.2.1 se describe la influencia del pH en la remoción del cromo (VI), obteniéndose como pH óptimo para la realización de este proceso 3 unidades. Teniendo en cuenta que esta investigación tiene como fin la propuesta de un sistema de tratamiento, se determinó también realizar la adsorción de cromo (VI), a un valor de pH igual a 7 unidades (83,75 %) con en el resto de los parámetros óptimos.

De la evaluación de la remoción de cromo (VI) por la biomasa obtenida a partir de la cáscara de *Cocos nucífera L.*, en una muestra del residual del taller N°1 de la fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, se obtuvo que para las condiciones de trabajo establecidas en los experimentos descritos en el epígrafe III.2.1, el porcentaje de remoción del metal a un valor de pH de 3 unidades es de 96,85 %, ; mientras que a un valor de 7 unidades, el porcentaje de remoción fue de 93,71 %, para una disminución del metal desde un  $0,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,022 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En los experimentos realizados, la concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  se encuentra por debajo de los límites permisibles, para las descargas de aguas residuales a las zonas costeras y cuerpos receptores ( $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) (NC 521:2007).

La solución remanente para cada valor de pH se puso en contacto con biomasa seca y fresca con el resto de los parámetros óptimos, lográndose la remoción del metal hasta valores no detectables por el método de determinación de cromo (VI), empleado para el análisis.

Los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, demuestran que puede ser utilizado el proceso de adsorción, aprovechando la cáscara de coco seca

como adsorbente, ya que disminuye la concentración de cromo (VI) hasta niveles no detectables del mismo, valores que están por debajo de los límites referidos, en las normas cubanas de vertido de agua potable y aguas marinas

Por otra parte cuando se trató dicho residual con la biomasa seca de la cepa 1 a los valores establecidos en el epígrafe III.2.2 ( $\text{pH} = 6$ ,  $t = 30$  min y dosis de adsorbente igual a  $0,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), la cepa fue capaz de disminuir la concentración de este metal desde  $0,35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , hasta valores no detectables por el método de determinación establecido.

III.4.2- Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* y de la biomasa seca de la cepa 1 autóctona, en residuales líquidos de la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba.

La evaluación de la capacidad de adsorción de la biomasa obtenida a partir de la cepa bacteriana autóctona C-01 en una muestra del residual del sedimentador de la Fábrica Conformadora “30 de Noviembre,” mostró que para las condiciones de trabajo establecidas (epígrafe III.2.2), el % de remoción del metal fue de 80,2 para una disminución del metal desde  $1,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a  $0,306 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Si bien, el resultado obtenido está por encima de los límites permisibles para las descargas de aguas residuales a las zona costera y cuerpos receptores ( $0,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) NC 521:2007, se considera como un buen resultado; partiendo que es una matriz compleja, polimetálica, que puede existir competencia de otros iones en los sitios activos del adsorbente, dada la composición de la pared celular de la cepa bacteriana. También se observó que con un segundo ciclo de biomasa fresca con la solución remanente, se obtuvieron niveles de concentración del metal no detectables por el método de determinación establecido.

De igual modo, se evaluó la capacidad de adsorción de la cáscara del fruto de la planta de *Cocos nucífera L.* en las condiciones de trabajo establecidas en el epígrafe III.2.1. Del estudio realizado se obtuvo que este bioadsorbente es capaz de disminuir la concentración del cromo (VI) desde  $1,16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , lo cual, también se considera un buen resultado, dada la complejidad de este

residual. Al igual que para la biomasa C-01, la concentración de cromo disminuye al poner nuevamente en contacto la solución remanente con biomasa fresca, logrando disminuir  $0,12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , valor que se encuentra por debajo de los límites permisibles, para las descargas de aguas residuales a las zonas costeras y cuerpos receptores ( $0,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) [NC 521:2007].

### **III.5.- Comparación del proceso de biodsorción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados.**

Las características principales de un material para ser evaluado sus usos como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, la compatibilidad con la totalidad de los componentes de la corriente, sus propiedades mecánicas y los costes. En el presente estudio solo se va a tener en cuenta para la comparación la capacidad de adsorción, la cinética de adsorción y el costo de los bioadsorbentes.

La capacidad máxima de adsorción es una de las características más importantes de un adsorbente ya que se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa o volumen. Como resultado del estudio realizado se obtuvo que la capacidad máxima de adsorción de cromo (VI) por la cepa estudiada ( $1,24 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ), es superior a la obtenida para la cáscara de coco ( $0,051 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) por el modelo de Langmuir, por la que la cepa bacteriana autóctona C-01 mostró en matrices reales mayores porcentajes de remoción del metal en los residuales líquidos de la fábrica Fibrocemento de Santiago de Cuba y de la Conformadora 30 de Noviembre de Santiago de Cuba que la cáscara de coco.

Por otra parte la obtención de la biomasa de origen bacteriano es un proceso más costoso ya que requiere de reactivos, medios de cultivo y la conservación de la cepa de bacteriana; la obtención la biomasa seca para un rendimiento de  $0,302 \text{ g}$  ( $119,9 \text{ MT}$ ). Sin embargo el rendimiento obtenido para la cáscara de coco seca (*Coco nucífera, L.*) es superior ( $15 \text{ g}$ ) para un gasto de  $50,02 \text{ MT}$ .

Por su parte, el estudio de la cinética de bioadsorción por los modelos estudiados mostró una mayor correlación con el modelo de pseudo-segundo orden en la adsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco; mientras que con la cepa bacteriana autóctona C-01 estudiada, mostró un mayor ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden. Por lo que, se puede inferir que la adsorción del metal en los diferentes adsorbentes ocurre mediante un mecanismo de intercambio iónico y una adsorción química (quimioadsorción) debida a la formación de enlaces químicos entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie, respectivamente.

Las constantes de velocidad del modelo de pseudo-segundo orden se emplean para calcular la velocidad de adsorción inicial,  $h$  (mg/g.min), donde  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio,  $k_2$  (mg/g.min) es determinado experimentalmente de la pendiente e intercepto de la gráfica  $t/q$  vs  $t$ , según la

ecuación III.1:  $h = k_2 * q_e^2$

Según las correlaciones obtenidas con el modelo de pseudo-segundo orden para cada uno de los bioadsorbentes estudiados, se obtuvo que la velocidad de adsorción inicial para la cáscara de coco (0,0058 mg/g.min) es superior a la obtenida para la cepa estudiada (0,001 mg/g.min), lo cual se puede explicar teniendo en cuenta que la concentración inicial para la cepa (1,16 mg•L<sup>-1</sup>) es superior a la establecida para la cáscara de coco (0,35 mg•L<sup>-1</sup>); la posible razón es que cuando se aumenta la concentración hay una mayor interacción entre moléculas de adsorbato, lo que disminuiría el proceso de adsorción.

#### III.5.1- Posible mecanismo de adsorción de cromo (VI).

En este epígrafe se realiza un análisis presuntivo de los posibles mecanismos que intervienen en la adsorción de cromo (VI) por los bioadsorbentes estudiados. Tomando como base los resultados obtenidos en los modelos cinéticos para cada caso, así como la condición de pH donde se obtuvo el mayor porcentaje de remoción, la composición de la pared celular para bacterias Gram (+) y para las células vegetales y el equilibrio existente entre los aniones poliatómicos que se encuentra este metal con estado de oxidación similares a:



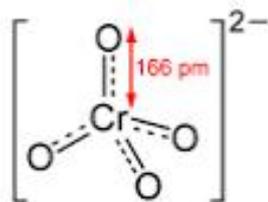
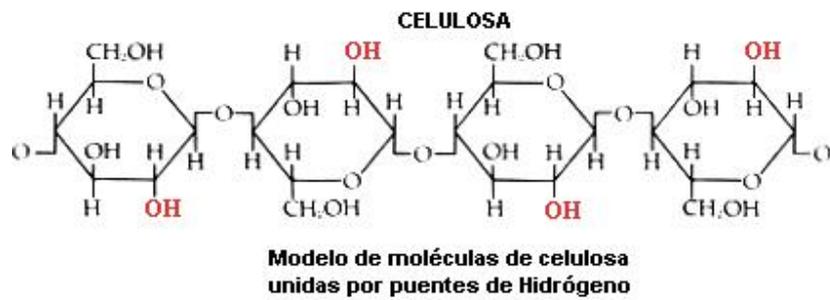
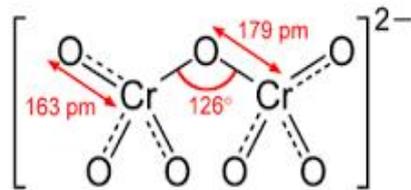


Figura III.8. Estructura del anión dicromato

Figura III.9. Estructura de la celulosa

Figura III.10. Estructura tetraédrica del anión cromato.

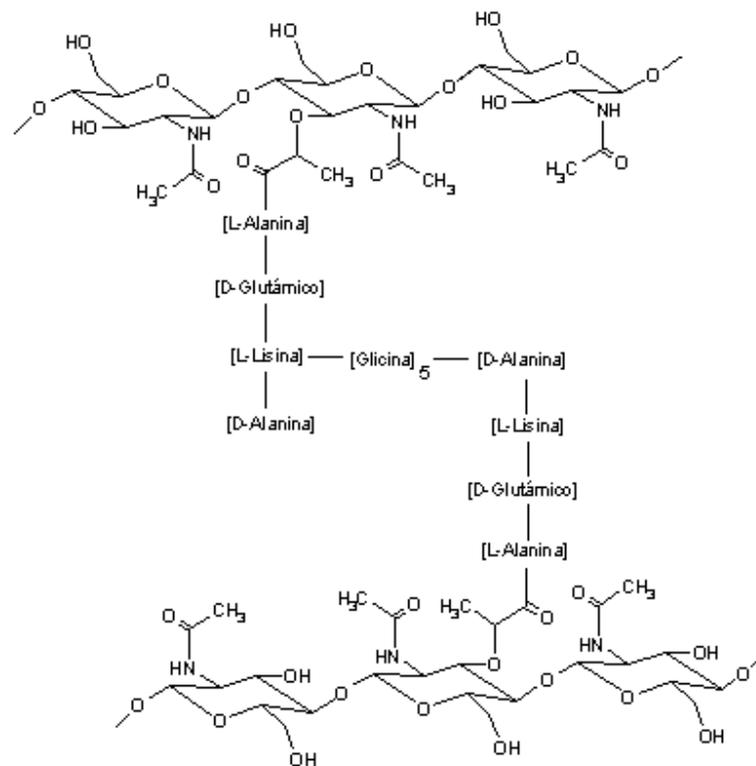


Figura III.11. Esquema de la composición de la pared Celular de Bacterias Gram(+)



Figura III.13. Vista al microscopio de la cepa bacteriana autóctona C-01 (color violeta, Gram (+), Bacilos independientes o formando cadenas con esporas terminales).

El Cr (VI) en medio acuoso puede ser removido mediante dos mecanismos según Park & Seong-Rin [2010], y sea por el mecanismo de óxido-reducción directo, o por el mecanismo de óxido-reducción indirecta

En el mecanismo directo el Cr (VI) se reduce directamente a Cr (III) en la fase acuosa por contacto con el electrón de los grupos donantes del biomaterial, el Cr(III) reducido, forma complejos con el biomaterial. En el caso de la cepa estudiada en la pared celular se observan cargas negativas sobre los átomos de oxígeno los cuales podrían actuar como donadores de electrones y de esta manera reducir el cromo (VI) a cromo (III) , para posteriormente formar complejos con el biomaterial que presentan grupos  $\text{OH}^-$  que podrían actuar como ligandos.

En tanto, el mecanismo indirecto ocurre en tres pasos, primero ocurre la unión aniónica del Cr (VI) a los grupos cargados positivamente, los cuales se encuentran en la superficie del biomaterial, (ejemplo, iones amino); luego tiene lugar la reducción del Cr (VI) a Cr (III) por los grupos donadores de electrones adyacentes del biomaterial y finalmente, la liberación del Cr (III) reducido en la fase acuosa, la cual es debido a la repulsión electrónica entre los grupos con carga positiva y el Cr (III).

No obstante, para tener certeza de estos mecanismos, es necesario recurrir a métodos analíticos de caracterización de la biomasa y en partículas de la pared celular de las mismas. También debe tenerse en consideración los posibles cambios que puedan ocurrir atendiendo a las condiciones ambientales y operacionales que sean establecidas para llevar a cabo el proceso de adsorción.

## CONCLUSIONES

1. Las aguas residuales de la Planta Galvánica de la Empresa Conformadora “30 de Noviembre” tienen un pH ácido (4,86), altos valores de conductividad (5,94 mS/cm) y de cromo (VI) ( $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), parámetros que no cumplen con los límites máximos permisibles reportados por las NC:27-2012 y NC:521-2007.
2. La Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba genera residuales con pH y cromo hexavalente, superior a los límites máximos permisibles, no cumpliendo con lo establecido por las NC:27-2012 y NC:521-2007.
3. La capacidad de adsorción de cromo (VI) por la biomasa seca de la cáscara del fruto de *Cocos nucífera L* fue de  $0,0513 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , logrando a valores óptimos de los parámetros estudiados (pH de 3 unidades; tamaño de partícula menor que 0,074 mm; dosis de adsorbente de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  y tiempo contacto 1 hora), porcentajes de remoción de cromo (VI) superiores al 90% para concentraciones del metal de 1,00, 1,50 y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , e inferiores al 90 % para concentraciones de 2, y  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .
4. La capacidad de adsorción de la cepa bacteriana autóctona C-01 fue de  $1,24 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , logrando a valores óptimos de los parámetros estudiados (pH=6u, tiempo de contacto 30 minutos y dosis de adsorbente de 0,6 g/L) porcentajes de remoción de cromo (VI) superior al 85% para las concentraciones de 1,0; 1,5 y  $1,84 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , y para  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  la remoción fue inferior al 85 %
6. Los valores de E obtenido derivado del modelo de Dubinin-Radushkevich fueron de 12,90 y  $70,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , evidenciando que para estas condiciones experimentales el proceso de adsorción tuvo mediado por intercambio iónico y adsorción química respectivamente.
7. La biomasa de la cáscara del fruto de la planta *Cocos nucífera L*. fue capaz de remover el cromo (VI) en los residuales generados en la Conformadora “30 de Noviembre y en la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, desde  $1,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y de  $0,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a  $0,022 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .
8. La biomasa obtenida por la cepa bacteriana autóctona C-01 fue capaz de remover el cromo (VI) en los residuales generados en la Conformadora “30 de Noviembre y en la Fábrica de Fibrocemento de Santiago de Cuba, desde  $1,16$

mg•L<sup>-1</sup> a 0,306 mg•L<sup>-1</sup> y 0,35 mg•L<sup>-1</sup> hasta valores no detectables por el método de determinación establecido; respectivamente.

## RECOMENDACIONES

- Estudiar el efecto de la fuerza iónica del medio en la adsorción de cromo (VI).
- Determinar la capacidad de adsorción de cromo (VI) por la cáscara de coco y la biomasa seca de la cepa autóctona C-01, previamente tratada con diferentes soluciones de sales, ácidos y bases.
- Establecer un método de determinación de cromo (III) que permita corroborar los mecanismos propuestos para la adsorción de cromo VI por la cepa bacteriana autóctona C-01.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Ghani, NT; Hegazy, A K; El-Chaghaby G. (2009). *Typha domingensis* leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and equilibrium modeling. Vol. 6: 243-248.
- ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades) (1999). Metales pesados en: [http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts13.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts13.html).
- BAILEY, S. [et al.] (1999). *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. WaterResearch. Vol. 33, No. 11, p. 2469-2479.
- Bellaver LH, de Carvalho NMB, Abrahão-Neto J, Gombert AK (2004). Ethanol formation and enzyme activities around glucose-6-phosphate in *Kluyveromyces marxianus* CBS 6556 exposed to glucose or lactose excess. FEMS Yeast Res 4:691–698.
- Boparai HK, Joseph M, O.Carroll DM. (2011) Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. J Hazard Mater. Vol. 186: 458-465.
- Bulgariu D, Bulgariu L. (2012) Equilibrium and kinetics studies of heavy metal ions biosorption on green algae waste biomass. Bioresour. Technol. Vol. 103: 489-493.
- Brady T y J Tobin (1995); Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopusarrhizus* biomass; Enz. Microbial Technol; 17; 791-796.
- Bruce, R., (1997). Metal Toxicity. In: Enciclopedia of Inorganic Chemistry. Bruce King Ed ed. Vol. 4(1). 2185-2196.
- Cascaret Carmenaty; Pérez Silva; Marañón Reyes (2010). Evaluación del Residual de la Planta Galvánica de la Empresa Conformadora “30 de Noviembre” de Santiago de Cuba. Tratamiento de la Contaminación de Cromo (VI) por Bioadsorción. Tesis presentada en Opción al Título Académico de Máster en Biotecnología. Mención Biotecnología Ambiental.
- Castañé PM, Topalián ML, Cordero RR, Salibián (2003). Influencia de la especiación de los metales pesados en el medio acuático como determinante de su toxicidad. RevToxicol.; 20:13-8.
- Cañizares-Villanueva, R. O. (2000). Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana. Rev. Lat. Microbiol. 42:131-141.

- Förstner U, Ahlf W, Calmano W, Kersten M & Schoer J. (1990). Assessment of metal mobility in sludges and solid wastes. NATO ASI Series, Series G: *Ecological Sciences*. 23 (Met. Speciation Environ.):1-41.
- Farhan AM, Al-Dujaili AH, Awwad AM. (2013) Equilibrium and kinetic studies of cadmium (II) and lead (II) ions biosorption onto *Ficus carcial* leaves. *Int J IndChem*. Vol. 4: 24-34.
- Gadd GM. (2000). Bioremediation potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Current Opinion in Biotechnology*. 11: 271-279.
- Gaballah, I., et al. (1997). Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified bar. *ks, Metallurgical and Materials Transactions*. 28B: p. 13-23.
- Ghaedi M, Hajati S, Karimi F, Barazesh B, Ghezelbash G. (2013). Equilibrium kinetic and isotherm of some metal ion biosorption. *J. IndEng Chem*. Vol 19: 987-992.
- Gupta SS, Bhattacharyya KG. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv Colloid Interface Sci*. Vol. 162: 39-58.
- F. Granados-Correa, J. Bonifacio Martínez, J. Serrano Gómez ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO DE LA ADSORCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN SOLUCIÓN ACUOSA SOBRE FOSFATO DE CALCIO SINTÉTICO.
- Esmaili A. A. Aghababai Beni (2014). A novel fixed-bed reactor design incorporating an electrospun PVA/chitosan nanofiber membrane. *Journal of Hazard Materials*, Vol. 280: 788-796.
- Esmaili A. A. Aghababai Beni (2015). Biosorption of nickel and cobalt from plant effluent by *Sargassum glaucescens* nanoparticles at new membrane reactor. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, Vol. 12: 2055-2064.
- Farhan AM, Al-Dujaili AH, Awwad AM. (2013) Equilibrium and kinetic studies of cadmium (II) and lead (II) ions biosorption onto *Ficus carcial* leaves. *Int J IndChem*. Vol. 4: 24-34.
- Ho, Y.S. and G. McKay (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Proc. Biochem.* Vol. 34: 451-465.

- Hopkins W, Tatara CP, Brant HA, Jagoe CH (2003). Relationships between mercury body concentrations, standard metabolic rate and body mass in eastern mosquito fish (*Gambusia holbrooki*) from three experimental populations. *Environ Toxicol Chem.*; 22: 586-90.
- Huamán, G. and D.M.L. Torem (2008). Biorremediación de metales pesados contenidos en efluentes utilizando biomasa orgánica, in Departamento de Ciencia de los Materiales y Metalurgia, Pontificia, Universidad Católica de Rio de Janeiro.
- Itodo, A.U. and H.U. Itodo (2010). Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms. *Life Science Journal*, Vol. 7 (4): 31-39.
- Jianlong W.; Xinmin Z.; Decai D & Ding Z, (2001). Biorremediación of lead (II) from aqueous solution by fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Journal of Biotechnology*. 87:273-277.
- Chang, J.S. and J. Hong (1994). Biorremediación of mercury by inactivated cells of *Pseudomonas aeruginosa* PU21 (Rip64) CSU: Characterization and comparison studies. *Biotechnol Bioeng*, 44: p.999-1006.
- Jong, T., Parry, D. L. (2004). Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd, Zn, Ni, Fe y As on bacterially produce metal sulfides Edit. Elsevier, January.
- Kushwaha S, Sudhakar PP. (2013) Sorption of uranium from aqueous solutions using palm-shell-based adsorbents: a kinetic and equilibrium study. *J Environ Radioact*. Vol. 126C: 115-124.
- Kuyucak N. & Volesky B (2008). Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnology and Bioengineering*, Pág. 809-814.
- Malkoc, Emine; Yasar Nuhoglu (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials*, B127: 120-128.
- Lane M., Morrissey J. (2010). *Kluyveromyces marxianus*: a yeast emerging from its sister's shadow. *Fungal Biol. Rev.* 24: 17-26.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society.*, 40: p. 1361-1402.

- Lezcano, J. (2009). Universidad Complutense de Madrid. Efecto del pretratamiento de la biomasa en la bioadsorción de metales pesados.
- Lim, P.E., Mak, K.Y., Mohamed, N. y Noor, A.M., (2003). Removal and speciation of heavy metals along the treatment path of wastewater in subsurface-flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 48(5): 307-313
- Landford, PW (1990). *Toxicity reduction in industrial effluents*. [New York: ECKENFELDER, W. Jr; VAN NOSTRAND, R.] p. 98-124.
- Lloyd, J., et al (2003). Biochemical and characterization of PpcA, a periplasmic c-type cytochrome in *Geobacter sulfurreducens*. *Biochemical Journal*, **369(1)**: p. 153-161
- Meybeck M (1982). Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by World Rivers. *American Journal of Science*. 282(4):401-50.
- Mittal A, Mittal J, Malviya A, Kaur D, Gupta VK. (2010) Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J Colloid Interface Sci*. Vol. 343: 463-473.
- Nourbakhsh, M., et al., (1994). A comparative study of various biosorbents for removal of Chromium (VI) ions from industrial waste waters, *Process Biochemistry*. 29: p. 1- 5.
- NC 27. 2012. 14 pp. Vertimiento de aguas residuales a las aguas terrestres y al alcantarillado. Especificaciones.
- Norma Cubana NC 521:2007. "Vertimiento de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones". Oficina Nacional de Normalización.: La Habana. Cuba. p. 14.
- Orozco C.; Pérez, A.; González M.; Rodríguez F. y Alfayate J. 2004. "Contaminación ambiental: una visión desde la Química". 1ra Edición. Ed. Paraninfo S. A. España. pp. 590.
- Pagnanelli, F. [et al.] (2003). *Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto Sphaerotilus natans: Langmuir-type empirical model*. *Water Research*. No.37, p. 627-633.

- Park, D., & Seong-Rin, L. (2010). *Reliable evidences that the removal mechanisms of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reaction. Chemosphere, 298-305.*
- Pérez Silva RM. (2006). Evaluación de un proceso para la biodegradación de hidrocarburos en presencia de metales pesados. Tesis Doctora, Universidad de Cádiz, España.
- Rodrussamee N., Lertwattanasa kul N., Hirata K., Limtong S., Kosaka T., Yamada M. (2011). Growth and ethanol fermentation ability on hexose and pentose sugars and glucose effect under various conditions in thermotolerant yeast *Kluyveromyces marxianus*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 90 (4): 1573-86.
- Sao, Kaja; Madhurima Pandey; Piyush Kant Pandey and F. Khan (2014). Biosorption of Ni(II) Ions from Electroplating Industrial Effluent using *Tinosporacardifolia* Biomass. *Civil and Environmental Research*, Vol.6, No.10: 91-100.
- Sharma, D.C. and C.F. Forster, (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *BioresourceTechnology.* 47: p. 257-264.
- Schiewer S (2008). Multi-metal ion exchange in biosorption, Ph.D. Thesis, McGillUniversity, Montreal, Canadá.
- "Standard Methods for the examination of water and wastewater", ed. t.E. Ed. 1998, Washington D.C. USA. 1198
- Skoog D. A.; Holler, F.G.; Nicman 2005. "Principios del Análisis Instrumental". 5ta Edición. Ed. McGraw Hill. USA. pp. 1028.
- Tewari, N., P. Vasudevan, and B. Guha (2005). Study on biosorption of Cr (VI) by *Mucorhiemalis*. *Biochemical Engineering Journal*, 23, p. 185-192.
- Tsezos M. (1985). The selective extraction of metals from solution by microorganisms. A brief overview. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 24(2):141-4.
- Valls M & Lorenzo V (2002) . Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. *FEMS Microbiol. Rev.*26(4):327-338.

- Van Veen, E., Burton, N., Comber, S. y Gardner, M., (2002). Speciation of copper in sewage effluents and its toxicity to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21: 275- 280.
- Venosa AD, Suidan MT & Wrenn BA, Strohmeier K L, Haines J R, Eberhart BL, King D & Holder E (1996). Bioremediation of an Experimental Oil Spill on the Shoreline of Delaware Bay. *Environmental Science and Technology*. 30(5), 1764-75.
- Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N, (2000). *Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. No. 75, p. 812-816
- Vink R, Behrendt H & Salomons Wim. (1999). Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point and diffuse sources. *Water Science and Technology*. 39(12):215-223.
- Vieira, R.; Volesky B (2003). *Biosorption: a solution to pollution?* *International Microbiology*. No. 3, p. 17-24.
- Villegas, J (1995). proceso de producción de *Saccharomyces cerevisiae* bajo condiciones de cultivo bien caracterizado.]
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hidrometallurgy*, No.59, p. 203-216.
- Volesky B. y H. May-Phillips; (1995); Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*; *Appl. Microbiol. Biotechnol*; 42; 797-806.
- Vullo, D.L. (2003). Microorganismos y Metales Pesados: Una Interacción En Beneficio Del Medio Ambiente. *Revista Química Viva*, 3(2): p. 47-56.
- Wang, Qinhong, et al (2007). Engineering bacteria for production of rhamnolipid as an agent for enhanced oil recovery. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 98, p.842 - 853.
- Zhou, J.L. y Kiff R.J (1991). The uptake of copper from aqueous solution by immobilized fungal biomass. *J. Chem. Technol. And Biotech.*52: 317-330.

## ANEXOS

### Anexo I.1. Etapas del proceso productivo de la Planta Galvánica.

Tabla A.I.1. Operaciones y reactivos utilizados

Operación	Reactivos Utilizados
Desengrase Químico	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{NaSiO}_4$ , $\text{NaOH}$ , $\text{H}_2\text{O}$
Decapado	$\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$
Electrodeposición del zinc	$\text{NaOH}$ , $\text{Zn}$
Aclarado	$\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}$
Pasivación	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{HNO}_3$
Secado	-

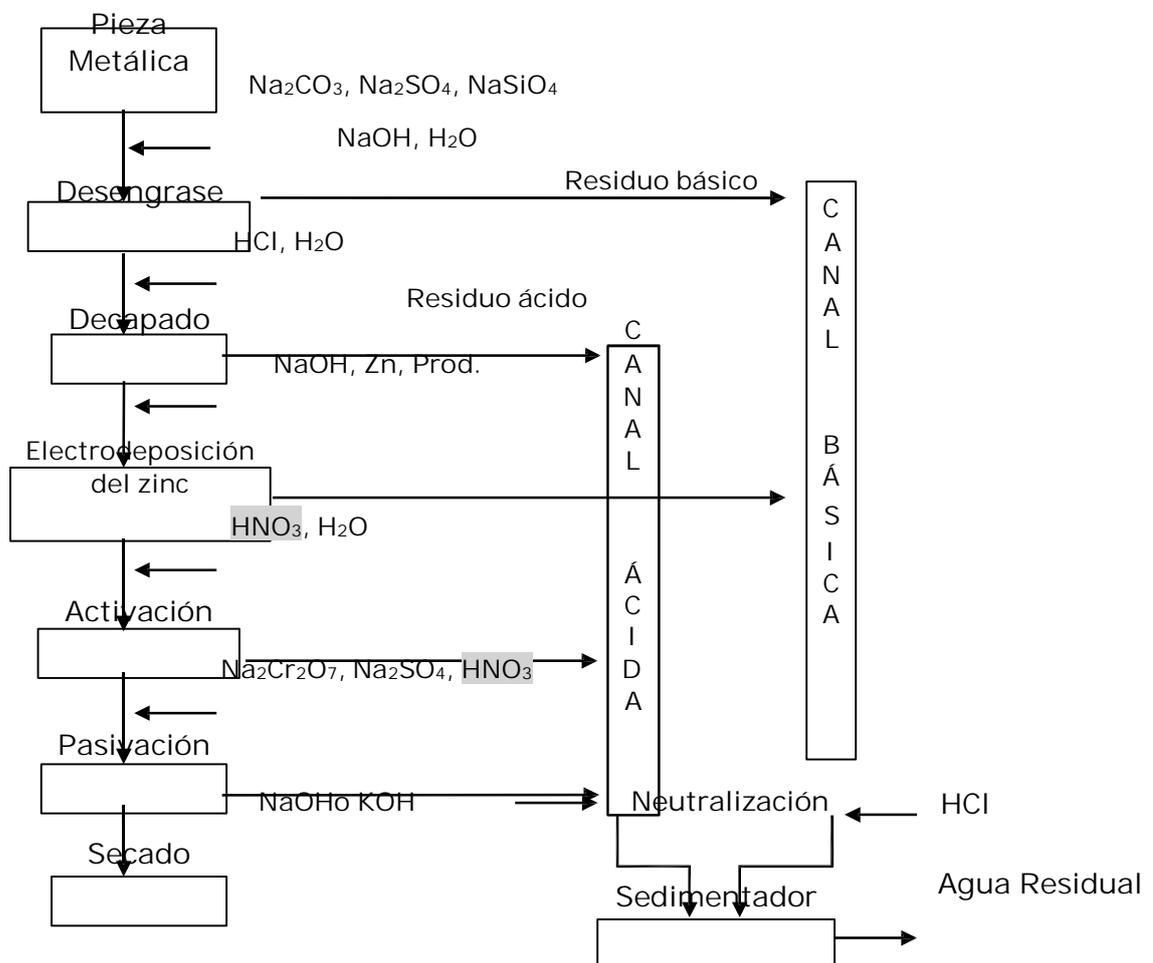


Figura A.I.1. Procesos de la Planta Galvánica

## **Anexo I.2 Descripción del proceso productivo de la Fábrica Fibrocemento Santiago de Cuba.**

La Fábrica desde el año 1966 inició sus funciones como un establecimiento de la Empresa Fibrocemento de Santiago de Cuba, perteneciente al Ministerio de la Construcción, se encuentra ubicada en el Km. 2½ de la Carretera de la Refinería en la Zona Industrial de la Ciudad de Santiago de Cuba.

El proceso productivo en la empresa está dividido en 3 talleres que realizan diferentes tecnologías para la obtención de diversas producciones, estos son:

Taller 1: Se realiza la producción de productos moldeados de forma netamente manual. Presenta una tecnología obsoleta, que supera los 30 años y se producen además tanques, tapas y caballetes. Existe perspectiva en la industria de buscar una línea de producción empleando otro tipo de material que no sea solamente el asbesto, por ejemplo el plástico, que propicia un cambio favorable para la industria y aumenta de esta manera los volúmenes de producción.

Taller 2: Presenta una tecnología Bielorrusa del año 1990 y en ella se realiza la producción de tejas OM.

Taller 3: Se produce la poliespuma con tecnología francesa de los años 70, obsoleta pero aceptable.

Durante las producciones de fibrocemento, cuyas materias primas son asbesto, cemento, agua y celulosa, se generan residuales sólidos volátiles, no volátiles y líquidos, los cuales son: polvo de asbesto (partículas de asbesto en suspensión en el aire o depositadas que pueden desplazarse y permanecer en suspensión en la zona de trabajo) y Lodos (suspensión de fibras de asbesto y cemento inerte) que se generan producto del proceso productivo en las diferentes partes de la máquina formadora (cilindro pescador, mandril, paño técnico y posibles derrames de la pasta).

Los residuales líquidos producto del flujo tecnológico, que se almacenan en el decantador y se reutilizan parcialmente en el proceso, presentando como agente tóxico el cromo hexavalente, que se debe al cemento, elemento mayoritario en la

mezcla. Dadas estas problemáticas se generan grandes cantidades de residuales, por lo que se hace necesario realizar la búsqueda a corto y largo plazo de tecnologías de tratamiento para minimizar el impacto negativo de la fábrica al medioambiente, como son los sistemas colectores de polvo (en vía de solución definitiva), dar una mejor utilización a la piscina de decantación de residuales sólidos líquidos, eliminar las canales tecnológicas de los talleres paralizados, reducir al mínimo el consumo de agua en los talleres de producción.

Las aguas residuales generadas producto del proceso productivo, con un valor de pH de 11 a 12, resulta un agua muy básica y sumamente alcalina. El caudal aproximado de aguas residuales que se genera es de 38 430 m<sup>3</sup>/año.

De forma general se puede plantear que esta fábrica genera residuales sólidos, líquidos y gaseosos que pueden afectar el entorno ambiental.



**Anexo II.1.-** Área del Sedimentador, Empresa Conformadora 30 de Noviembre donde se realizó la toma de muestra.