



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Medición de la capacidad de *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus acutus* para la remoción de cromo de aguas de curtiembre

(Sorption capacity measure of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus acutus* to remove chromium from tannery waste water)

Liliana Ardila Forero

Ingeniera Química

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2012

Medición de la capacidad de *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus acutus* para la remoción de cromo de aguas de curtiembre.

(Sorption capacity measure of *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus acutus* to remove chromium from tannery waste water)

Liliana Ardila Forero

Ingeniera Química

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Ph.D Rubén Darío Godoy Silva

Codirector:

Ph.D Luis Carlos Montenegro Ruiz

Línea de Investigación: Bioprocesos

Grupo de Investigación: Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2012

*Dedicado mis abuelos por
Su eterno cariño
A mi papá
Por ser mi ejemplo de inteligencia y honestidad
A mi mamá
Por su continua dedicación en cuidarme y amarme
A mis hermanos
Por acompañarme en este camino de aprendizaje
Los amo.*

*Lo que la oruga interpreta como su final,
es lo que su dueño denomina “Mariposa”*

Ilusiones – Richard Bach

Agradecimientos

A Dios por haberme permitido formarme profesionalmente y cumplir este propósito de investigación

A mis padres por su apoyo incondicional, por cuidarme y animarme, por acompañarme en los momentos difíciles y en mis debilidades.

A Santi SanMiguel por todo su amor y apoyo a lo largo de este trabajo. A Ingrid mamá e Ingrid hija por su cariño y aliento

Al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, y al Departamento de Biología por darme las herramientas necesarias para formarme como Magister en Ingeniería Ambiental

Al Ingeniero Rubén Darío Godoy y al Biólogo Luis Carlos Montenegro por la dirección por la dirección y por brindarme apoyo en este trabajo de investigación

Al cuerpo docente del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, al Departamento de Biología y al Departamento de Química por la asesoría y los consejos dados, por el préstamo de equipos y reactivos.

A mis amigos del área de Catálisis y Bioquímica, en especial Luis Miguel Serrano, Daniel Ramirez, Fredy Gomez, Hector Montaña, Ana Isabel Ramos, Felipe Guio y Andrés Medina por ayudarme, ser mis consejeros y compartir conmigo sus experiencias y vivencias.

A los encargados de los Laboratorios y Planta piloto del Departamento de Ingeniería Química quienes prestaron sus conocimientos y colaboración en el desarrollo de este trabajo

A la estación La Terraza, sede piscícola de la Universidad Nacional por permitir el cultivo másivo de las microalgas.

Resumen

El proceso de curtido de pieles es una actividad contaminante debido a la liberación de agentes tóxicos al medio ambiente; el más importante de aquellos es el cromo trivalente, usado como agente curtiente. Se han planteado diferentes alternativas para la remoción de este metal del agua residual del proceso de curtido, incluyendo la optimización de los procesos y operaciones dentro de las curtiembres, y soluciones de final de tubo como los procesos fisicoquímicos de adsorción y precipitación alcalina. En el presente proyecto se investiga los aspectos referentes al proceso biológico de adsorción del metal en fase acuosa mediante dos tipos de microalga verde nativa, denominadas *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus acutus*. La caracterización del proceso de adsorción biológica de cromo trivalente se realizó en agua sintética y agua residual procedente de un proceso de curtido del sector de San Benito, en el sur de Bogotá. El proceso de bioadsorción también se llevó a cabo con alga libre y alga inmovilizada en alcohol polivinílico y se determinaron la cinética y el equilibrio de adsorción para establecer las posibles diferencias en la remoción del metal pesado presente en diferentes tipos de agua y de estado del agente bioadsorbente, para finalmente determinar si el proceso de bioadsorción es una alternativa competitiva frente a otros procesos de remoción de cromo y de otros metales pesados como los procesos de precipitación química y adsorción..

Palabras clave: Bioadsorción, microalgas, curtido, cinética, equilibrio químico, cromo, inmovilización, metal pesado

Abstract

The tanning process is a polluting activity as it releases toxicants into the environment; the most important toxicant is chrome, which is the most used tanning agent used for skins. Different alternatives have been considered for the removal of this metal from the tanning water, including parameter optimization inside the processes and operations of the tanneries and end of pipe solutions physicochemical processes like adsorption and alkaline precipitation. In this project, the benefits of biological processes for chrome adsorption from pretreated waste water, both real or synthetic, are investigated to determine if such bioprocess are a competitive alternative to remove heavy metals; to do so, the chrome adsorption kinetics and equilibrium for each water were determined using a biomaterial (either free or immobilized microalgae in a PVA polymer); similarly, an optimization of the bio-adsorption process parameters for maximal metal removal from the waste water was attempted.

Keywords: Biosorption, microalgae, tanning, kinetics, chemical equilibrium, chrome, heavy metal, immobilization

Contenido

Lista de tablas	7
Lista de Símbolos y abreviaturas	9
1. Antecedentes. Industria del curtido de pieles	13
1.1 Introducción.....	13
1.2 Operaciones y procesos de las curtiembres.....	14
1.2.1 Pretratamiento de las pieles.....	14
1.2.2 Etapa de Ribera:.....	14
1.2.3 Etapa de curtido.....	15
1.2.4 Etapa de postcurtido y acabado.....	17
1.3 Aspectos e impactos ambientales de la industria del curtido de pieles.....	18
1.3.1 Características de los desechos de la etapa de ribera.....	20
1.3.2 Características de los desechos de la etapa de curtido.....	21
1.3.3 Características de los desechos de la etapa de postcurtido y acabado.....	21
1.3.4 Acciones realizadas para reducir la contaminación de las curtiembres.....	22
1.4 La industria de las curtiembres en Colombia.....	24
1.5 Normatividad Nacional.....	27
2. Marco teórico	30
2.1 Características generales del cromo.....	30
2.1.1. Cromo en el ambiente.....	31
2.1.2 Efectos del cromo en la salud humana.....	32
2.2 Procesos de remoción de cromo.....	34
2.2.2 Optimización de las variables para el curtido de pieles.....	34
2.2.3 Cambio de agente curtiente.....	36
2.2.4 Procesos Físicoquímicos.....	37
2.2.5 Procesos biológicos y bioremediación (Bioadsorción).....	39
2.2.6 Proceso de adsorción en material biológico inmovilizado.....	47
2.2.7 Modelado de los procesos de bioadsorción.....	49
3. Materiales y Metodología	55
3.1 Caracterización del proceso de curtido en la Sabana de Bogotá:.....	55
3.1.2 Procedimiento:.....	55
3.1.3 Caracterización de la calidad del agua.....	56
3.2 Cultivo de algas.....	59
3.2.2 Microorganismos.....	59
3.2.3 Condiciones de cultivo y escalamiento.....	60
3.2.4 Recuperación de la biomasa.....	66
3.3 Inmovilización de microalgas y caracterización de las esferas obtenidas.....	67

3.3.2	Inmovilización de microalgas [122] [123]	67
3.3.3	Caracterización de las esferas de alcohol polivinílico	70
3.4	Determinación de los parámetros influyentes en la remoción de cromo por microalgas	72
3.4.2	Análisis estadístico	72
3.4.3	Preparación de agua sintética y del agua sintética	75
3.4.4	Ensayos de remoción por bioadsorción	76
3.5	Obtención de capacidad de remoción y la cinética de remoción de cromo (III) mediante las microalgas	78
3.5.2	Capacidad de remoción.....	78
3.5.3	Cinética de adsorción.....	80
4.	Análisis y Resultados	81
4.1	Visitas a las curtiembres y caracterización del agua residual del proceso de curtido.....	81
4.1.2	Visitas a las curtiembres.....	81
4.2	Cultivo de microalgas	93
4.3	Caracterización del proceso de inmovilización de las microalgas	98
4.3.2	Estudio exploratorio sobre los criterios técnicos de producción de alga inmovilizada en alcohol polivinílico.....	98
4.3.3	Caracterización del bioadsorbente obtenido (algas + polímero)	102
4.4	Determinación de la importancia de algunos parámetros en la remoción de cromo de aguas de curtiembre.....	122
4.4.2	Ejecución del diseño experimental.....	122
4.4.3	Factores que afectan la bioadsorción de cromo.....	132
4.5	Determinación de la capacidad de adsorción y la cinética de remoción de cromo mediante las dos especies de microalga.....	139
4.5.2	Isotermas de adsorción	139
4.5.3	Cinéticas de adsorción	154
4.6	Análisis de prefactibilidad técnica del proceso de bioadsorción con <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	171
5.	Conclusiones y recomendaciones.....	178
5.1	Conclusiones.....	178
5.2	Recomendaciones	185
6.	Anexo A: Matrices de identificación de aspectos ambientales e impactos ambientales de las actividades de las curtiembres.....	187
7.	Anexo B: Diagramas de flujo de los procesos y operaciones en las curtiembres con sus respectivas descargas contaminantes	189
8.	Anexo C: Comparación de los tipos de curtido y los agentes curtientes.....	193
9.	Anexo D: Revisión bibliográfica sobre agentes bioadsorbentes.....	195
10.	Anexo E: Parámetros de calidad del agua residual del proceso de curtido de pieles en una Industria de San Benito.	199
11.	Anexo F: Resultados de la prueba de resistencia mecánica al material de soporte.....	202

Introducción

12. Anexo G: Superficies de respuesta de los efectos evaluados en la bioadsorción de cromo por las microalgas..... 203
13. Anexo H: Ajuste lineal y no lineal del modelo de capacidad de adsorción más próximo y estimación de parámetros..... 209

Listado de Figuras

Figura 1-1 Distribución de la industria del curtido del cuero en Colombia. [11]	25
Figura 1-2 Distribución del tamaño de las industrias del cuertido de pieles en Colombia [11].....	26
Figura 2-1: Mecanismos de adsorción e incorporación de metales pesados por material biológico vivo o muerto [64].	41
Figura 3-1: Equip de espectrometría de adsorción atómica de llama. Laboratorio de instrumental – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental - UN	58
Figura 3-2: Sistema de cultivo de microalgas – Laboratorio de cultivo de algas. Departamento de Biología – Universidad Nacional de Colombia.....	62
Figura 3-3: Cultivo de la segunda fase, estación La Terraza – Villavicencio.....	64
Figura 3-4: Cabina de cultivo de microalgas. Laboratorio de Bioquímica - Departamento de Ingeniería Química y Ambiental UN.	66
Figura 3-5: Proceso de inmovilización de las microalgas en alcohol polivinílico en solución saturada de ácido bórico.	69
Figura 3-6: Diseño experimental por cada tipo de agua, tipo de alga y su estado	73
Figura 4-1: Bombos del proceso de piquelado y curtido de la empresa ITALCUR LTDA. 83	
Figura 4-2: Curtiembre visitada en el municipio de Choncontá, a) área de la etapa de curtido (bombos de curtido y recurtido de pieles), b) recortes de cuero en Wet Blue.	91
Figura 4-3: Curva de crecimiento de <i>C. vulgaris</i> en volumen de 200 ml y 2 litros	93
Figura 4-4: Curva de crecimiento de <i>S. acutus</i> en volumen de 200 ml y 2 litros	93
Figura 4-5: Esferas obtenidas luego de la polimerización e inmovilización de las microalgas a) PVA libre de alga 17%, b) PVA libre de microalga 15%, c) PVA con microalga 17%, d) PVA 15%+ alginato 1% + alga	102
Figura 4-6: Diagrama de esfuerzo vs deformación sobre varias esferas de PVA + alginato con radios de 0, 7 a 1,05 mm.....	103
Figura 4-7: Diagrama de esfuerzo vs deformación para esferas de PVA 15% con <i>C. vulgaris</i> inmóvil 15% humedad	104
Figura 4-8: Diagrama de esfuerzo vs deformación para esferas de PVA 15% + alginato 1% + <i>S. acutus</i> 3,3% y 80% de humedad	104
Figura 4-9: Evaluación de la resistencia química de las formulaciones de PVA 15% y PVA 15% + alginato de sodio 1%.....	109
Figura 4-10: Microscopia SEM para partículas de microalga antes del proceso de bioadsorción, a) aumento de 100x (1mm), b) aumento 5000x (20 micras), c) aumento 100x (1mm), d) aumento 5000x (20 micras).....	111
Figura 4-11: Muestra de biomasa de <i>C. vulgaris</i> luego del proceso de bioadsorción. Fotografías tomadas por SEM, a) aumento 5000x (20 micras), b) aumento 20000x (5 micras).....	112
Figura 4-12: Esferas de PVA 15% + Alginato con biomaterial y sin él. Aumento 45x (2mm).....	113
Figura 4-13: Esfera de PVA + alginato y su supeficie, a) aumento 100x (1mm), b) aumento 20000x (5 micras).....	114

Introducción

Figura 4-14: Corte transversal y estructura interna de las esferas de PVA + Alginato. A) y b) Aumento 100x (1mm).....	115
Figura 4-15: Detalle de las esferas de la Figura 4-10 a) y b) Sección intermedia ente el centro y la superficies de las esferas, c), d) y e) Aumento de 300x, 1000x y 5000x para el centro de la esfera a).....	116
Figura 4-16: Esfera de PVA + alginato + <i>S. acutus</i> y su superficie a) Aumento 100x, b) Aumento 500x.....	118
Figura 4-17: Interior de dos esferas de PVA + Alginato con microalga inmovilizada a) y b) Aumento 100x, c) y e) aumento de 220x, d) aumento de 500x, f) y h) aumento de 100x y g) aumento de 5000x.....	120
Figura 4-18: Pretratamiento del agua residual del proceso de curtido. Fuente: Autor. ..	123
Figura 4-19: Ensayo de precipitación básica del agua residual del proceso de curtido de pieles, a) solución de agua residual a valores de pH entre 3,7 a 5,4, b) solución de agua residual a valores de pH entre 6 y 8. Ensayo realizado en el Laboratorio de Lubricantes del Departamento de ingeniería Química y Ambiental	123
Figura 4-20: Remoción de cromo presente en diferentes tipos de agua, diferentes especies de microalga y diferentes estados de la misma.	128
Figura 4-21: Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua sintética por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	133
Figura 4-22: Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua residual por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	134
Figura 4-23: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua sintética por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	137
Figura 4-24: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua residual por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	137
Figura 4-25. Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua residual por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i> inmoviles.....	138
Figura 4-26: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua residual por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i> inmovilizada	139
Figura 4-27: Isoterma de adsorción de cromo de agua sintética y algas libres. T° = 25 °C	140
Figura 4-28: Isoterma de adsorción para remoción de cromo de agua residual por algas libres. T° = 25 °C.....	141
Figura 4-29: Isoterma de adsorción para remoción de cromo en agua residual y con algas inmovilizadas. T° = 24°C	141
Figura 4-30: Microalgas inmovilizadas luego del proceso de bioadsorción. a) microalga en solución de agua residual y su respectivo blanco, b) filtro de membrana luego de la separación del sobrenadante y el alga inmovilizada, c) sobrenadante luego del proceso de bioadsorción por el alga inmovilizada.	145
Figura 4-31: Cinéticas de remoción de cromo en agua residual por <i>C. vulgaris</i> . Temperatura 24 °C, concentración inicial de cromo: 50 mg CrIII/L, concentración inicial de bioadsorbente: 2,3 g alga /L	156

Figura 4-32: Cinéticas de remoción de cromo en agua residual por <i>S. acutus</i> . Temperatura 24 °C, concentración inicial de cromo: 50 mg CrIII/L , concentración inicial de bioadsorbente: 2 g alga /L	157
Figura 4-33: Curva característica de difusión intraparticular de Weber y Morris para remoción de cromo por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	160
Figura 4-34: Efecto de la concentración inicial de cromo en la velocidad de bioadsorción por <i>S. acutus</i>	162
Figura 4-35: Efecto de la temperatura en la velocidad de remoción de cromo de agua residual por <i>S. acutus</i>	163
Figura 4-36: Representación de los fenómenos de transporte y la adsorción en la partícula bioadsorbente (microalga en alcohol polivinílico) [155] [156].	168
Figura 4-37: Perfiles de concentración de cromo en solución y en la esfera de alcohol polivinílico con microalga	169
Figura 4-38: Perfiles de concentración de cromo en solución y en la esfera de alcohol polivinílico con microalga	170
Figura 7-1: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de ribera [4]	189
Figura 7-2 Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de curtido [4]	190
Figura 7-3: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de postcurtido [4]	191
Figura 7-4: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de acabado [4] ..	192
Figura 10-1: Parámetros de calidad evaluados al agua residual del proceso de curtido de la Industria B	201
Figura 11-1: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua sintética por <i>C. vulgaris libre</i>	203
Figura 11-2: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua sintética por <i>S. acutus libre</i>	204
Figura 11-3: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por <i>S. acutus libre</i>	205
Figura 11-4: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por <i>C. vulgaris libre</i>	206
Figura 11-5: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por <i>C. vulgaris inmóvil</i>	207
Figura 11-6: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por <i>S. acutus inmóvil</i>	208
Figura 12-1: Curvas de regresión de los modelos de Langmuir y Freundlich para remoción de cromo en agua sintética	210

Lista de tablas

Tabla 1-1: Balance de materia de la etapa de curtido [9] [1].	22
Tabla 2-1 Comparación de compuestos para la precipitación alcalina del cromo del baño de curtido [9]	38
Tabla 2-2: Resumen de modelos de isotermas de adsorción.	51
Tabla 3-1: Parámetros de calidad de agua evaluados.	56
Tabla 3-2: Composición química del medio de cultivo BBM y FERTITEC	¡Error!
Marcador no definido.	
Tabla 3-3: Factores y niveles para el diseño experimental de Draper – Lin y Box Behnken para agua sintética y agua residual con alga libre e inmovilizada	74
Tabla 3-4: Distribución de las unidades experimentales para el diseño de Draper – Lin y Box Behnken para remoción de cromo de agua sintética y residual con alga libre e inmovilizada.	74
Tabla 4-1: Parámetros cinéticos de crecimiento para <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	94
Tabla 4-2: Biomasa obtenida en los diferentes sistemas de cultivo.	96
Tabla 4-3: Criterios técnicos sobre la inmovilización de microalgas en alcohol polivinílico	98
Tabla 4-4: Propiedades de los productos de alcohol polivinílico probados. [120] [121] ...	99
Tabla 4-5: Parámetros evaluados en la determinación de la estabilidad química de las esferas de PVA y PVA – Alginato.	108
Tabla 4-6: Parámetros de la porosidad superficial de una esfera de PVA + alginato.	114
Tabla 4-7: Parámetros de porosidad al interior de la esfera de PVA y alginato. Zona central y alrededores de la zona central.	117
Tabla 4-8: Parámetros de la porosidad superficial de una esfera de PVA + alginato con <i>S. acutus</i> inmovilizada.	118
Tabla 4-9: Parámetros de la porosidad al interior de una esfera de PVA + alginato con alga inmovilizada.	120
Tabla 4-10: Variable respuesta al diseño experimental de Draper – Lin. Cromo en sobrenadante y porcentaje de remoción del metal por algas libres en diferentes tipos de agua	124
Tabla 4-11: Precipitación de cromo bajo los parámetros evaluados en los diseños experimentales (Controles negativos para diseño experimental de Draper & Lin)	125
Tabla 4-12: Variable respuesta al diseño experimental de Box Behnken. Cromo en sobrenadante y porcentaje de remoción del metal por algas inmovilizadas en agua residual.	126
Tabla 4-13: Precipitación de cromo bajo los parámetros evaluados en los diseños experimentales (Controles negativos para diseño experimental de Box Behnken)	126
Tabla 4-14: Valores de los parámetros donde se presentó la mayor remoción de cromo por bioadsorción.	127

Tabla 4-15: Pruebas de Fisher y t de Student para identificar la diferencia en la cantidad de cromo adsorbida por cada microalga.....	129
Tabla 4-16: Ajuste del modelo estadístico para la remoción de cromo en agua residual y sintética por ambas especies de alga libre e inmovilizada.	131
Tabla 4-17: Coeficientes de regresión del modelo estadístico de regresión para los ensayos de bioadsorción de cromo con algas libres	131
Tabla 4-18: Coeficientes de regresión del modelo estadístico de regresión para los ensayos de bioadsorción de cromo con algas inmovilizadas	132
Tabla 4-19: Comparación en la remoción de cromo en agua residual y agua sintética por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i>	143
Tabla 4-20: Remoción de cromo en agua residual por <i>C. vulgaris</i> y <i>S. acutus</i> inmovilizadas.....	145
Tabla 4-21: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción y su ajuste para el sistema de agua sintética y alga libre	147
Tabla 4-22: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción y su ajuste para el sistema de agua residual y alga libre e inmovilizada	152
Tabla 4-23: Velocidades y capacidades de bioadsorción de cromo de agua residual por alga libre e inmovilizada	154
Tabla 4-24: Ajuste de modelos cinéticos para la remoción de cromo de agua residual con <i>C.vulgaris</i> libre	157
Tabla 4-25: Ajuste de modelos cinéticos para la remoción de cromo de agua residual con <i>S. acutus</i> libre	161
Tabla 4-26: Parámetros cinéticos usados y calculados en el modelo cinético de difusión de poro	171
Tabla 6-1: Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de ribera [1,2,3,4,5,7,9,12,13,14 [17]]	187
Tabla 6-2 Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de curtido y post curtido [1,2,3,4,5,7,9,12 [22]]	188
Tabla 6-3 Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de acabado [1, 2, 3, 4, 7, 9,12 [22]]	188
Tabla 6-4 Aspectos e impactos ambientales adicionales dentro de las curtiembres [1, 2, 3, 4, 7, 9,12 [22]]	188
Tabla 8-1: Características de los diferentes tipos de curtido y los agentes curtientes usados [1, 4].....	193
Tabla 9-1: Resumen bibliográfico de materiales bioadsorbentes usados para la remoción de cromo y otros metales	195
Tabla 10-1: Parámetros de calidad evaluados al agua residual del proceso de curtido de la Industria A.	199
Tabla 10-2 Parámetros de calidad evaluados al agua residual acidificada del proceso de curtido de la Industria A	200
Tabla 0-1: Parámetros de resistencia a la compresión para ambas formulaciones de PVA.	202

Introducción

Tabla 12-1: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción para la remoción de cromo de agua sintética por algas libres 209

Tabla 12-2: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción para la remoción promedio de cromo de agua residual por algas libres e inmovilizadas **¡Error! Marcador no definido.**

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
A	Área	m^2	$\iint dx dy$
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles		Figura 3-4
Cr^{3+}	Cromo trivalente	$\frac{mol}{L}, \frac{mg}{L}$	
Cr^{6+}	Cromo hexavalente	$\frac{mol}{m^3}, \frac{mg}{L}$	$\frac{n}{V}$
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno	$mg/L O_2$	
DQO	Demanda Química de Oxígeno	$mg/L O_2$	
D	Diámetro	m	
PVA	Alcohol polivinílico		
SDT	Sólidos disueltos totales	mg/L	$\frac{n_i}{n}$
ST	Sólidos Totales	mg/L	
X_{4r}	Concentración cromo agua residual	$mg CrIII/L$	
X_{4s}	Concentración cromo agua sintética	$mg CrIII/L$	
UE	Unidad experimental		
V	Volumen	m^3	$\int dr^3$

Subíndices

Subíndice	Término
bm	Materia orgánica
DR	Modelo de Dubinin-Radushkevich
j	Diseño experimental
P	Pretratamiento con base

Superíndices

Superíndice Término

n Afinidad de adsorción

Introducción

El curtido es el proceso de transformación de cualquier piel en cuero que sirve como prenda de vestir o como herramienta de trabajo. En la actualidad se han desarrollado diferentes procesos que usan diferentes agentes curtientes para evitar la descomposición de las pieles por acción bacteriana y brindar resistencia a las diferentes condiciones ambientales. Sin embargo esta actividad es altamente contaminante debido a los residuos generados que son liberados a las corrientes hídricas, los suelos y la atmósfera causando daños en la salud de los seres humanos, animales y especies vegetales.

Uno de los contaminantes más importantes en el proceso de curtido, es el agente curtiente que por lo general es un compuesto a base de cromo trivalente donde solo el 75% de la oferta de este permanece en la piel y el restante sale con el vertido al alcantarillado o a los cuerpos de agua naturales. Este vertido contaminado eleva la concentración del metal en las corrientes hídricas y este puede oxidarse a su máxima valencia con ayuda de un agente oxidante para obtener cromo hexavalente que es más peligroso que la forma trivalente [1]

Introducción

En Colombia, específicamente en Bogotá y la sabana, se concentra el 60% de las curtiembres del país [2]. Estas son de diferentes tamaños y fueron formadas por tradición familiar. Requieren acondicionamientos tecnológicos para reemplazar sus procesos son artesanales y así lograr beneficios como la reducción de la contaminación generada por el cromo y otras sustancias químicas al medio ambiente, evitar perjuicios a la salud humana y fomentar el ahorro en reactivos, materia prima, agua y energía dentro de los procesos. Las alternativas más comunes para remover el cromo son [3]:

- Optimización de las variables de proceso de curtido y agotamiento del cromo ofertado en el proceso de curtido.
- Usar diferentes agentes curtientes
- Reciclar los baños residuales del curtido al cromo
- Recuperar el cromo mediante el precipitación alcalina y recuperación con ácido sulfúrico.
- Procesos de Bioadsorción en desechos vegetales o microorganismos

Los procesos fisicoquímicos son altamente efectivos a concentraciones altas del metal pesado, pero su desventaja es el alto costo de inversión y operación sobre todo cuando la concentración de cromo en el agua es baja y adicionan otros contaminantes al agua que requieren ser igualmente removidos por otros procesos lo que incrementa aun más los costos de tratamiento [4]. De forma alternativa se ha evaluado el proceso de bioadsorción con diferentes especies de bacterias, hongos, algas y desechos vegetales. Este proceso es eficiente debido a la afinidad del metal pesado por las proteínas, lípidos y carbohidratos que conforman la pared celular, y es rentable cuando las concentraciones de metales pesados en el agua residual son bajas. Además produce una mínima cantidad de lodos químicos y / o biológicos, no se requiere nutrientes adicionales cuando se usa biomasa muerta y existe la posibilidad de la regeneración y recuperación del material biosorbente [5]

Durante este trabajo, se realizó la visita de algunas curtiembres en la sabana de Bogotá y el sector industrial de San Benito para observar el desarrollo del proceso de curtido de pieles y obtener el agua residual con la cual se realizó los ensayos de bioadsorción. Se cultivó las especies de microalga verde *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus acutus* para recolectar la mayor cantidad de microalga posible y poderla usar en los experimentos de

remoción de cromo como biomasa libre y biomasa inmovilizada en alcohol polivinílico PVA y alginato. Se evaluó la obtención, las propiedades físicas y químicas de la matriz polimérica con diferentes formulaciones para identificar cual era la más resistente. Se comprobó la importancia de las variables temperatura, pH, concentración de microalgas libres o inmóviles, tipo de agua (sintética y residual) y concentración de cromo en el proceso de bioadsorción. Se determinó la capacidad de bioadsorción de cromo por las microalgas mediante la asignación de modelos de isotermas de adsorción y el tiempo que las microalgas necesitan para lograr la máxima remoción del metal pesado de la fase acuosa. De esta forma se logró establecer que este proceso de bioadsorción puede funcionar como un tratamiento secundario o terciario para aguas residuales de la industria de curtiembres con el cual se logra una alta eficiencia de separación del cromo del medio acuoso, logrando cumplir con la normatividad nacional y regional al igual que reducir el impacto ambiental de esta industria

1. Antecedentes. Industria del curtido de pieles

1.1 Introducción.

Las pieles han servido de herramienta de uso textil e instrumental desde la antigüedad. Sin embargo estas pieles se descomponen por acción bacteriana y es necesario adicionar compuestos conocidos como agentes curtientes, que le brinden la resistencia y durabilidad necesarias frente a los factores ambientales sin que las pieles sufran algún daño. Las pieles se obtienen de animales como toros, bueyes, vacas, terneros, ovejas, cabras, cerdos, caballos, animales salvajes, animales acuáticos y reptiles. Se encuentran constituidas por colágeno, elastina y queratina. El colágeno representa el 98% de la sustancia seca del cuero, la elastina también interviene en el proceso de formación del cuero y la queratina forma la lana y los pelos, esta última es eliminada ocasionalmente [1] [2]. [6] [7] [8]

Las pieles son procesadas en las curtiembres. Allí pasan por operaciones y procesos que conforman las tres principales etapas: Ribera, curtido y acabado. Algunos autores reportan un proceso adicional como el post curtido o recurtido y un pretratamiento [3] [9]. En la etapa de Ribera, se limpian y se acondicionan las pieles para que puedan entrar en contacto con el agente curtiente en la etapa de curtido y así obtenga las características mencionadas, finalmente pasa por la etapa de acabado donde se confiere a los cueros obtenidos, la textura o el color deseados. Todas las operaciones y procesos requieren materiales, reactivos, equipos e instalaciones para su desarrollo y son generadoras de gran cantidad de desechos que son vertidos al agua, al suelo o son emitidos al aire y por lo tanto, la industria de las curtiembres se considera como una de las más contaminantes en el planeta [3] [6] [7] [8] [9] [10].

1.2 Operaciones y procesos de las curtiembres

1.2.1 Pretratamiento de las pieles

Este proceso por lo general no es una actividad propia de las curtiembres, pero es importante para que las pieles conserven su calidad hasta su llegada a las curtiembres [8]. Algunas veces no se requiere de este pretratamiento si el tiempo de envío de las pieles a las curtiembres y su procesado es corto. De esta forma las pieles se envían bajo la denominación de “piel fresca o verde”. En el caso de requerir el almacenamiento de las pieles por días o meses, estas son sumergidas en salmuera y luego se apilan. Esta operación evita el crecimiento de los microorganismos y la putrefacción de la piel al provocar su deshidratación [3] [6] [7] [9] [11]

1.2.2 Etapa de Ribera:

El objetivo de la etapa de *Ribera* es la adecuación y preparación de las pieles para la reacción del colágeno con el agente curtiende. Las pieles frescas o pretratadas pasan por la *operación de lavado y remojo* con agua, agentes surfactantes y humectantes para limpiarlas de la suciedad, eliminar la sangre y rehidatarlas para facilitar el ingreso del agente curtiende. En el proceso de *pelambre y encalado* se remueve total o parcialmente, el pelo o la lana, se disuelven las grasas, se hidroliza y afloja las fibras de colágeno para que el agente curtiende reaccione con cada una. Esto se realiza con una combinación de sulfuro de sodio Na_2S o sulfhidrato de sodio NaHS como agentes depilantes e hidróxido de calcio y sodio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH para mantener la piel hinchada y precipitar el exceso de sulfuro luego de la eliminación de pelo [3] [6] [7] [8] [9] [11] [12].

En el *descarne y dividido* se separa el tejido adiposo y muscular que no sirve para transformar solamente el colágeno en cuero [6]. Esta operación es mecánica, realizada por operarios o máquinas. En ocasiones se realiza antes del proceso de pelambre y encalado para reducir la cantidad de reactivos a usar y los residuos allí generados se pueden vender, para transformarlos en gelatinas o recuperar el sebo [7] [8] [3] [9] [12].

El *proceso de desencalado y purgado* se realiza con ácidos débiles (mono y/o di carboxílicos), enzimas y sales amoniacaes [7] [8]. Esto reduce el hinchamiento excesivo de la piel, remueve la cal, las proteínas no colagénicas y los sulfuros [6]. La operación final de esta etapa es el *desengrase de la piel* con agentes emulsionantes y disolventes orgánicos para evitar la formación de jabones insolubles y defectos de curtido como manchas o erupciones [3] [9] [11] [12]

1.2.3 Etapa de curtido.

El objetivo de esta etapa, es realizar el contacto entre el agente curtiente y las pieles tratadas en la etapa de Ribera para generar productos que no sean dañados por el proceso natural de putrefacción y puedan ser comercializados posteriormente como prendas de vestir o calzado principalmente. El curtido de pieles difiere según el agente curtiente y los enlaces formados con el colágeno [7]. Estos pueden ser iónicos, covalentes, coordinados, por puentes de hidrógeno, por uniones bipolares, etc. Se prefiere que los curtientes sean covalentes pues son resistentes frente a sustancias polares y básicas, mientras que los enlaces iónicos se rompen fácilmente por la presencia de agua [6].

Los agentes curtientes más usados en el mundo son los taninos y las sales de cromo. El curtido vegetal sirve para formar cueros pesados mediante complejos colagénicos insolubles e imputrescibles. Los taninos son extraídos de la acacia y del quebracho [7]. Las sales de cromo son usados para diversos fines y con ellos se obtiene el 80 a 90% de la producción mundial de cuero [6] [8] [3] [11]. El sulfato básico de cromo es la sal de cromo más usada y se obtiene a partir de la reducción de dicromato de sodio o de potasio en medio ácido, usando agentes reductores como glucosa, almidón, etanol, glicerina o sulfitos y tiosulfitos [8].

La etapa de curtido con cromo inicia con la acidulación del baño de curtido o *piquelado*. Esta operación se realiza con ácido sulfúrico, ácido fórmico y cloruro de sodio para controlar el hinchamiento ácido de la piel. El piquelado es necesario para disolver el agente curtiente [6], los grupos carboxilo de la superficie de la piel se protonan

parcialmente y permiten que el agente curtiente pueda difundirse al interior de la misma, sin que se fije solamente sobre las capas externas, evitando un curtido superficial [12].

En el proceso de *curtido*, el agente curtiente ayuda a la estabilización de las tres cadenas peptídicas de la proteína colagénica, mediante la formación de enlaces transversales con los grupos funcionales del colágeno formando una estructura reticular. El agente curtiente, adicionalmente evita el hinchamiento posterior de la piel y eleva la temperatura a la cual se presenta la ruptura de la estructura molecular ordenada [6] [13]. La unión entre los grupos carboxilo y el agente curtiente (cromo) se presenta en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.-1**

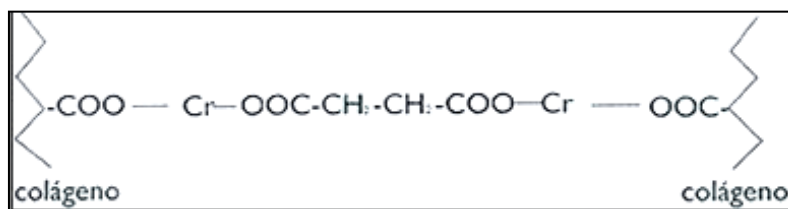


Figura 1 1: Enlace coordinado entre el cromo y los grupos carboxílicos de las cadenas transversales del colágeno [3]

En el *curtido* a base de cromo, el sulfato básico de cromo presenta un contenido del 25 % en trióxido de cromo. Generalmente se adiciona el 8% p/p de sulfato básico de cromo a un lote de pieles [3], aunque se han reportado procesos de curtido que usan concentraciones de óxido de cromo Cr_2O_3 que varían entre 1,5 y 5% p/p, esto indica que la concentración de sulfato básico de cromo puede variar entre 6 y 20% p/p del baño de curtido y el 60 al 80 % del cromo se adhiere a las cadenas de colágeno [6] [7]. Para que este curtido tenga una alta eficiencia se adiciona agentes basificantes y enmascarantes. Los basificantes aumentan el pH de manera progresiva durante el tiempo del proceso con el fin de desprotonar los grupos carboxilo de la superficie de la piel [12] y que esta parte también pueda curtirse al final del proceso. Los enmascarantes controlan la reactividad del cromo sobre la piel y evitar un curtido excesivo. Estos últimos agentes son ácidos que forman complejos con el cromo y evitan que este se precipite al incrementar el pH [6] [3].

Luego, los cueros se extraen de los tanques giratorios donde se realiza el *piquelado* y el *curtido* de las pieles y se colocan sobre caballetes que tienen incorporado una serie de rodillos para deslizar y hacer presión sobre las pieles con el fin de remover la humedad y el exceso de ácido sulfúrico. Se deja en reposo por un día o dos para que continúe la reacción entre el colágeno y la sal de cromo y se realiza el *rebajado* con el propósito de que el cuero tenga un grosor uniforme¹ [6].

La *neutralización* y *blanqueamiento* de los cueros se realiza para disminuir su acidez que puede ocasionar lesiones cutáneas sobre los operarios y usuarios finales, afectar los procesos y operaciones siguientes o deteriorar la calidad del producto. La *neutralización* debe ser cuidadosa y no excesiva pues no se desea que el cromo precipite sobre el cuero. Para ello se usa bicarbonato de sodio NaHCO_3 , formiato de sodio o de calcio NaHCO_2 o $\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$, Acetato de sodio CH_3COONa , entre otros [6] [7].

1.2.4 Etapa de postcurtido y acabado

La etapa de post curtido se realiza con el fin de corregir los defectos del cuero como el poco curtido previo [6]. Los procesos de acabado se encargan de brindar al cuero, ciertas características como mayor brillo, color y resistencia a la luz, mejorando la calidad del mismo. El recurtido se puede realizar con los mismos agentes curtientes de la operación de curtido o la combinación con otros agentes curtientes para dar otras propiedades al cuero [6] [7] [8]. Luego se procede a una nueva neutralización y el *prensado* para retirar humedad del cuero y ajustar el espesor del producto [7]. El *teñido* se realiza con diferentes grados de profundidad sobre el cuero, usando colorantes sintéticos de carácter aniónico como los colorantes azoicos, nitrados, nitrosados entre otros [11].

Después se realiza la operación de *engrase* para devolver al cuero, la suavidad, flexibilidad y resistencia mecánica que perdió al remover los aceites naturales que presentaba la piel antes de ser procesada en la etapa de ribera. Se usan aceites y grasas

¹ Realizado de forma manual con cuchillos, o mediante una máquina equipada con rodillos transportadores y cuchillas.

de carácter vegetal y animal o productos grasos sulfonados, esterificados y de origen no biológico [6] [7]. Por último se realizan las operaciones de *secado* y *ablandado*, donde se reduce la humedad del cuero hasta un 30% aproximadamente mediante secado al aire libre, con calefactores o secado al vacío [6]. El *ablandado* rompe de forma mecánica la compactación de las fibras durante la operación de secado y lograr mayor flexibilidad y blandura del cuero. El diagrama de operaciones y procesos generalizado, con sus entradas y salidas se presenta en la **Figura 1-2**: Diagrama de flujo de todas las operaciones y procesos desarrollados en una curtiembre tradicional .

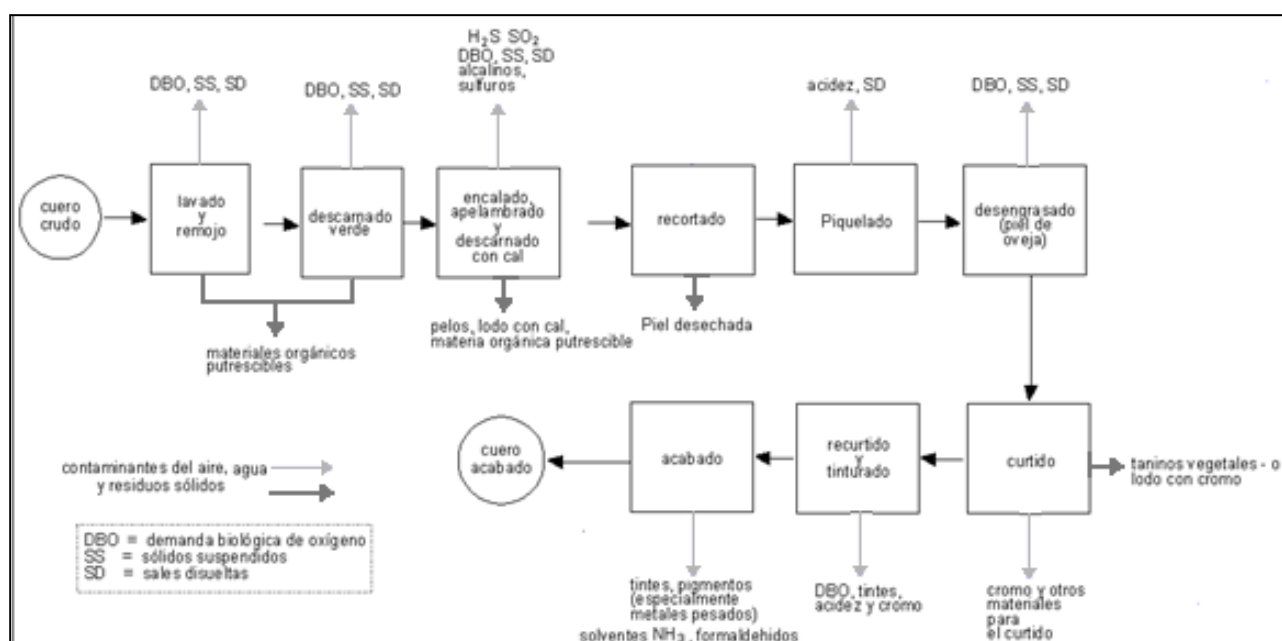


Figura 1-2: Diagrama de flujo de todas las operaciones y procesos desarrollados en una curtiembre tradicional [14].

1.3 Aspectos e impactos ambientales de la industria del curtido de pieles.

La industria de curtido de pieles es una de las más contaminantes debido a su alta cantidad de descargas sólidas, líquidas y gaseosas al medioambiente. El uso del recurso hídrico es excesivo, se usan entre 0,42 y 1,4 m³/piel de bovino [15] y un lote de 1000 Kg de piel inicial, puede generar vertidos entre 15 a 40 m³ de agua residual [13], usa 450 kg

de reactivos y se obtiene 255 kg de cuero acabado, 40 kg de solventes emitidos al aire, 640 kg de residuos sólidos, 380 kg de residuos químicos y 138 kg de agua que contiene la piel durante el proceso, según el Centro de Promoción de Tecnologías sostenibles [3]

Esta industria se encuentra en constante crecimiento y su producción se ha incrementado sobretodo en países en desarrollo debido a normas ambientales menos estrictas y costos de producción más bajos [8] [15]. Según los estudios realizados por el Consejo Internacional de curtidores [16], ACERCAR y la Corporación Autónoma Regional CAR [17], se puede resalta lo siguiente:

- El 65% del cuero producción es de carácter bovino.
- Colombia es el segundo país latinoamericano que más produce cueros de carácter bovino y para el año 2008, ocupó el sexto lugar en producción de cuero bovino a nivel mundial [16]
- Hasta el año 1997, el sector de San Benito era conocido como el complejo industrial de curtidores más grande de Latinoamérica. [18]
- En Bogotá, una de las corrientes hídricas más contaminadas es el Rio Tunjuelo, a causa de la industria del curtido de pieles que se desarrolla en San Benito, con la mayor concentración de cromo total (0,2 mg Cr/L) en comparación con los demás tributarios del Rio Bogotá. Además se encontró manganeso, producto de la industria extractiva y puede ser un agente oxidante del cromo III a cromo VI que puede llegar a las plantas y animales o liberarse a la atmósfera para luego ser consumido o inhalado por los seres humanos. Esto genera diversos efectos en la salud como carconomas pulmonares, daños en la piel, daños hepáticos entre otros por ello, la peligrosidad de los desechos de las curtiembres es importante [17] [19].

Estos resultados han llamado la atención de las autoridades y diferentes organismos ambientales, los cuales estimulan el conocimiento del sector curtiembre y proponen estrategias para reducir la contaminación y optimizar el uso de los recursos naturales [15]. En Colombia, se ha llevado a cabo el diagnostico histórico de las curtiembres nacionales, la evaluación de los procesos y operaciones dentro de las curtiembres y la formulación de manuales de buenas prácticas para la elaboración del cuero. Los organismos implicados en estos estudios son: El Centro Nacional de Producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales CNPMLTA, con apoyo del Instituto Federal Suizo de

Investigación, Prueba de Materiales y Tecnologías EMPA, Centro de la Tecnología del Cuero BLC y el Servicio Nacional de Aprendizaje SENA que conformaron el Sistema de Referenciación SIRAC en el marco del proyecto “Gestión Ambiental de la Industria de Curtiembres” en el año 2004, la Unidad de Asistencia Técnica Ambiental, para la pequeña y mediana empresa ACERCAR, junto con el Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente DAMA, la Universidad de La Sabana o el proyecto Switch conformado por el Instituto de Estudios Ambientales y la Universidad Nacional de Colombia con colaboración de la Corporación Autónoma Regional CAR y la UNESCO.

Estos estudios brindan, el estado actual de las curtiembres y el entorno natural, social y económico que las rodea, los procesos y operaciones junto con los lineamientos para examinar de forma cualitativa y cuantitativa su desempeño y caracterizar los residuos generados, así como los posibles impactos que mencionan a continuación y se resumen en detalle en la **Tabla 6-1, Tabla 6-2, Tabla 6-3 y Tabla 6-4 del Anexo A**. Esto permite identificar alternativas de cambios en la realización de las operaciones y procesos ejecutados dentro y fuera de las curtiembres para mejorar la calidad del producto, la competitividad nacional e internacional y la conciencia ambiental [10]

1.3.1 Características de los desechos de la etapa de ribera.

Según el Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles [3], la etapa de ribera genera la mayor cantidad de efluentes líquidos pues requiere un exceso de agua entre el 200% y 3000% sobre el peso del lote de piel. El agua residual del remojo presenta una alta demanda bioquímica de oxígeno DBO a causa del arrastre de toda la suciedad, tensoactivos, desinfectantes, materia orgánica de a piel y las sales usadas en la preservación durante la operación de remojo [3] [8] [9]. El agua residual del pelambre y del encalado presenta un valor de pH superior a once (11), la demanda química de oxígeno se encuentra entre 20.000 y 40.000 mg/L O₂ [20], presenta cal, sulfuros, pelo, restos de cebo, proteínas solubles. En caso de bajar el pH del efluente a un valor menor a ocho (8), se libera ácido sulfhídrico H₂S que corroe los equipos, genera olores molestos [9], irritación del sistema respiratorio y conjuntivo, y en caso extremo; puede generar un estado de hipoxia, conllevando a la muerte [3] [8] [9] [21].

El proceso de desencalado y purgado genera efluentes ricos en grasas, compuestos nitrogenados, ácidos orgánicos compuestos azufrados como los sulfitos y sulfatos, y compuestos enzimáticos que elevan la DBO y DQO. Estos, agotan el oxígeno disponible en los cuerpos de agua receptores en caso de descargas al ambiente, generan condiciones anaerobias y la presencia excesiva de nitrógeno puede fomentar el crecimiento masivo de plantas y microorganismos patógenos que ocasionan problemas de salud pública [22] [23] [21]. La operación de descarte, por el contrario, genera residuos sólidos que pueden ser usados por otras actividades industriales como la producción de gelatina o sebo [2] [4].

1.3.2 Características de los desechos de la etapa de curtido

Los efluentes líquidos del proceso de curtido, incrementan considerablemente la acidez y la concentración de cromo en los cuerpos de agua natural, que en presencia de agentes oxidantes como el óxido de manganeso, pueden convertir el metal a cromo hexavalente. Sin embargo su distribución en el agua se limita, pues el cromo trivalente forma ligandos con compuestos macromoleculares que sedimentan el metal [8]. El proceso de piquelado produce aguas con un valor de pH bajo y por ello pueden ser usadas para los procesos de neutralización de las aguas procedentes de la operación de pelambre y encalado.

1.3.3 Características de los desechos de la etapa de postcurtido y acabado

El recurtido genera menor cantidad de efluentes líquidos en comparación con el proceso de curtido y la DBO es baja, sin embargo la generación de residuos sólidos es alta por los recortes y virutas provenientes de la operación de rebajado y se eliminan con los efluentes líquidos [3] [9]. La **Tabla 1-1** presenta la materia prima, los reactivos, los productos y residuos que se generan en el proceso de curtido tradicional donde reacciona el 75% del extracto de cromo con el colágeno, esto equivale a 1,5% de Cr_2O_3 [1].

Tabla 1-1: Balance de materia de la etapa de curtido [9] [1].

Proceso de curtido al cromo			Proceso de post curtido y acabado		
Componente	Entrada (Kg)	Salida (Kg)	Componente	Entrada (Kg)	Salida (Kg)
Piel	1100	-	Wet Blue	262	
Wet Blue		262	Desechos de cuero		3
Cuero dividido		88	Pieles secas		190
Recortes y virutas		119	Agua de proceso	4400	
Cuero no utilizable		107	Efluente y agua de secado al vacío		4504
Agua de proceso	1300		H ₂ SO ₄ /HCOOH	8	8
Efluente		1850	Extracto de cromo (25% Cr ₂ O ₃)	13	9
NaCl	55	55	Taninos orgánicos	20	4
H ₂ SO ₄ /HCOOH	11		Grasas y aceites	15	3
Extracto de cromo (25% Cr ₂ O ₃)	88	62	Colorantes	4	1
MgO/NaHCO ₃	8		Ácidos	4	4
Sales de reacción		19			
Total	2562	2562	Total	4726	4726

Los residuos generados durante el acabado de los cueros son gaseosos y líquidos. El proceso de blanqueado usa bicarbonato de sodio y ácido sulfúrico y genera efluentes ácidos, el teñido genera efluentes con tintes que son cancerígenos [3] Los cueros entintados y secos liberan solventes de los pigmentos y material particulado al ambiente.

1.3.4 Acciones realizadas para reducir la contaminación de las curtiembres

Con base a este resultado, el Sistema de Referenciación Ambiental Sectorial SIRAC realizó un proceso de **Benchmarking** para comparar el desempeño de los procesos,

operaciones y actividades realizadas por una(s) curtiembre(s) con otras instituciones y poder realizar las modificaciones requeridas en pro de la mejora ambiental y el ahorro económico [10] [24]. La evaluación se desarrolla mediante la adopción de una serie de indicadores para evaluar los diferentes aspectos ambientales

Estos indicadores deben señalar la pertinencia de los cambios y correcciones realizadas sobre los procesos, actividades y operaciones que generan un aspecto ambiental y su desempeño a través del tiempo. Según Aragón y Alzate [10] y Porras [24], los indicadores ambientales propuestos para las curtiembres pequeñas y medianas son los **Indicadores de desempeño**, pues permiten evaluar la ejecución de los procesos y operaciones dentro la empresa, mientras que las grandes curtiembres pueden incluir **indicadores de gestión** que evalúan los esfuerzos realizados por la gerencia de la organización para fomentar el desempeño ambiental y los **indicadores de condición ambiental** que evalúan el estado de la organización. Los indicadores ambientales propuestos para las curtiembres son [10] [24]:

- Consumo de agua por piel inicial procesada (diferenciando entre piel fresca o salada)
- Cantidad total de químicos utilizados por piel inicial procesada
- Adsorción de cromo por la piel
- Consumo de energía por piel inicial procesada
- Consumo de combustible por piel inicial procesada
- Subproductos generados por piel inicial procesada
- Parámetros de calidad del agua residual en las curtiembres
 - Sólidos suspendidos
 - DBO y DQO
 - Cromo
 - Cantidad de residuos sólidos generados por piel inicial procesada

El Sistema de referenciación SIRAC [10], con los indicadores propuestos realizó una comparación de las curtiembres a nivel nacional e internacional y encontró que las curtiembres nacionales utilizan menos cantidad de agua para los procesos de pelambre y desencalado en comparación con las curtiembres de Nueva Zelanda, sin embargo utilizan la misma cantidad de agua para remojo y mayor cantidad de agua para la etapa

de curtido. Las curtiembres colombianas utilizan menos cantidad de químicos en comparación con países como India y la adsorción de cromo por la piel es más alta. Sin embargo liberan más cantidad de contaminantes al agua en comparación con los países de la Unión Europea.

Este tipo de comparaciones permitió identificar cuales procesos, actividades y operaciones requerían una observación permanente y un ajuste para reducir los aspectos que generan impactos negativos. De esta manera se propuso diferentes alternativas que fueron compiladas en manuales e informes sobre "*Buenas prácticas del curtido de pieles*". Dentro de estas alternativas se encuentra la estandarización en la selección de las pieles a curtir, el reemplazo de algunos reactivos por otros de acción más rápida y menos contaminantes, la evaluación de los efluentes para ajustar la formulación de los reactivos, optimización en el lavado de los equipos y las pieles al final de un proceso, recolección de los residuos líquidos y sólidos para realizar un pretratamiento sobre los mismos. También se incluyen prácticas sobre salud ocupacional y seguridad industrial. Estas acciones traen como consecuencia la reducción en el impacto ambiental del proceso productivo, reducción de los desechos generados, reducción de los riesgos laborales, mejoramiento en el proceso productivo, aumento de la competitividad de la empresa y reducción de los costos de control y disposición de residuos y con ello la posibilidad de inversión en operaciones y procesos más tecnificados que brindan mejores resultados en los productos, en la economía de las empresas y en la protección del medio ambiente [9] [25] [26].

1.4 La industria de las curtiembres en Colombia

La industria del curtido del cuero en Colombia, inició en la segunda década del siglo veinte en el departamento de Antioquia y la quinta década del mismo siglo en los municipios de Villapinzón y Chocontá pasando por un desplazamiento hacia el sur de la capital conocido como San Benito. En la actualidad, la industria del curtido del cuero se ha instalado en diferentes departamentos del país como Nariño, Bolívar, Santander, Quindío, entre otros [2].

Según las estadísticas presentadas por la Cámara de Comercio de Bogotá y la Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa – ACERCAR Industria [15], para el año 2002, en Bogotá se registraron 175 industrias de curtido de cuero, de las cuales, el 86% se clasificaban en microempresas, el 13% eran pequeñas empresas y el 1% eran medianas empresas, para este año, no se registraba ninguna gran empresa.

En el año 2004, se registraron algunas grandes empresas y la proporción de microempresas disminuyó en un 9% en comparación con el censo sectorial realizado dos años atrás, gracias a los esfuerzos realizados por el Ministerio de Ambiente, la Cámara de Comercio de Bogotá, la Corporación Autónoma Regional CAR, ACERCAR [15], el Centro Nacional de Producción más limpia CNPML [10], la comunidad académica y los curtidores de pieles para fomentar las buenas prácticas en el sector y la búsqueda de alternativas para conservar los recursos naturales [2].

El crecimiento de este sector industrial, indica una mayor facilidad para la adopción de tecnologías mejoradas en el procesamiento de las pieles y una mejor calificación en los indicadores establecidos dentro del Sistema de Referenciación Ambiental SIRAC, aumentando la competitividad con curtiembres de otras regiones y países, promoviendo el cuidado del medio ambiente. A pesar de este avance, la cantidad de microempresas y empresas familiares con procesos artesanales, sigue siendo considerablemente alta y su subsistencia no permite que el desarrollo competitivo sea mayor [25]. De la información recolectada para el año 2004, La distribución de las curtiembres en Colombia y su tamaño se presentan en la **Figura 1-1** y la **Figura 1-2**.

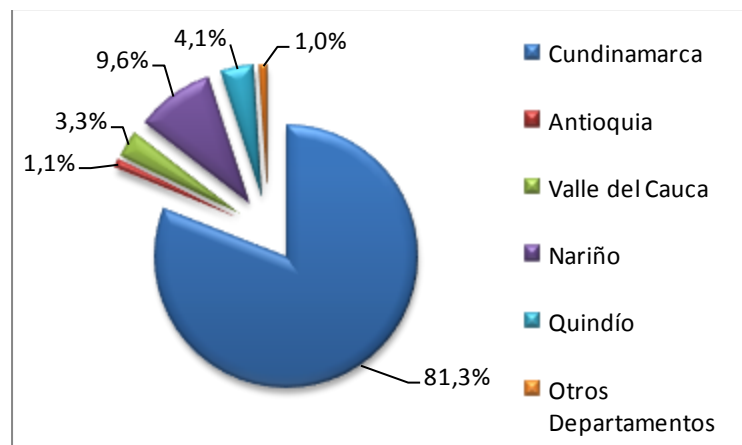


Figura 1-1 Distribución de la industria del curtido del cuero en Colombia. [11]

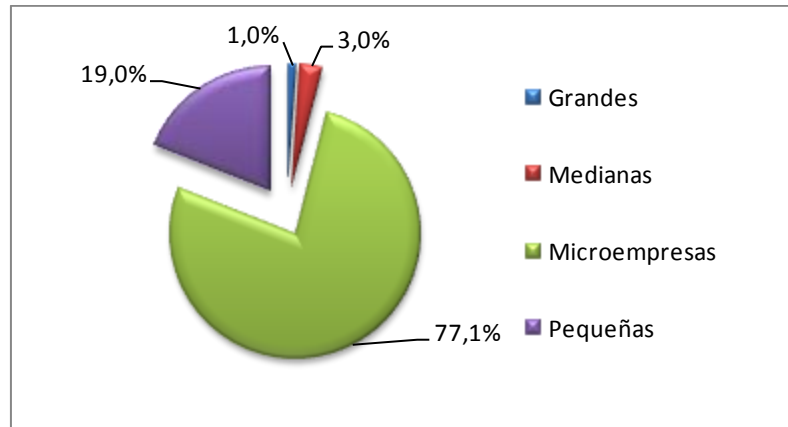


Figura 1-2 Distribución del tamaño de las industrias del cuertido de pieles en Colombia [11]

Para el año 2004 según el diagnóstico realizado por SIRAC, la mayor cantidad de curtiembres se encontraba ubicada en Cundinamarca y especialmente en Bogotá. Estas eran microempresas y contaban con procesos de curtido poco tecnificados y carencia de espacio físico. Los municipios de Villa Pinzón y Choncontá tenían el 25% de la producción Nacional, le seguía Antioquía y Valle del Cauca, mientras que Bogotá producía la mitad de la producción de Villa Pinzón y Chocontá. Desde el año 1997, en el sector de San Benito y San Carlos, se implementó el alcantarillado, la instalación de redes eléctricas, trampas de grasas, canales subterráneos de filtración, programas para reducción de ruido y emisiones atmosféricas con el fin de reducir el impacto negativo de estas industrias [2].

Los departamentos de Quindío y Risaralda contaban con planes de manejo de residuos, sistemas de recolección y plantas de tratamiento de aguas residuales. Las curtiembres del departamento de Quindío han logrado que los contaminantes se reduzcan hasta en un 90% y el consumo de agua se reduzca en un 35%. Las curtiembres del departamento de Antioquia contaban con sistema de manejo de residuos sólidos, sin embargo los efluentes eran arrojados al río Medellín sin un tratamiento previo [2]. Las curtiembres en el Valle del Cauca iniciaron programas de capacitación, diagnóstico y acompañamiento para llevar a cabo las *Buenas prácticas del sector de curtido de pieles*, junto con la Corporación Autónoma del Valle CVC y el Centro Nacional de Producción más Limpia y Tecnologías Ambientales CNPMLTA, también se realizó la construcción de la planta de

tratamiento de aguas residuales en el municipio de Cerrito donde se encontraban 20 curtiembres.

1.5 Normatividad Nacional

Teniendo en cuenta que además de las curtiembres, la mayoría de las industrias generan uno o varios impactos negativos en el medio ambiente y la sociedad, a lo largo de los años se han presentado múltiples demandas y una fuerte opinión pública de agencias de protección del medio ambiente, entidades académicas y de investigación, respecto a la responsabilidad de estas empresas frente a los daños que causan o pueden causar y la importancia que ellas le dan al medio ambiente y la sociedad misma [27] [28] [29]. De esta manera cada nación ha adoptado en su normatividad, los límites de vertimiento de desechos con el objetivo de proteger el medio ambiente y el bienestar de los seres vivos. Tales límites se basan en las normas establecidas por agencias ambientales y de salud ocupacional como la Agencia para la protección del Medio Ambiente U.S EPA y la administración de salud y seguridad ocupacional OSHA entre otros [14] [30].

En Colombia, la normatividad aplicable para el sector de las curtiembres y otras industrias se divide en leyes, resoluciones y decretos para uso del agua y liberación de vertimientos líquidos, emisiones gaseosas y gestión de residuos al igual que la gestión de las licencias ambientales y las tasas retributivas. Esta normatividad mantiene una variación constante para adaptar los límites para brindar una mayor protección y atender las necesidades del entorno y de la sociedad, sin desconocer las posibilidades que tienen las diferentes industrias para cumplir con estos límites. A continuación se presentaran las normas que han sido expedidas, las que han sido reemplazadas y las que se encuentran en vigencia para calidad de agua, aire, residuos sólidos y licencias ambientales en Colombia.

Para la calidad del agua y los residuos de carácter líquido se elaboró la Resolución 02499 de 1979 que establecía el permiso para el uso del agua y el vertido de aguas residuales [31]. Luego se creó el Decreto 1594 de 1984 [32] que establecía los diferentes usos de los recursos hídricos y la calidad del agua para estos usos. Este decreto indicaba la obligación de solicitar la concesión de agua, la solicitud de permiso para vertimientos y su registro, señala la disposición de estos, las características de calidad que deben

cumplir y la aplicación de las tasas retributivas por el vertido de residuos líquidos en cuerpos de agua naturales o sanciones por demanda de uso inadecuado del recurso hídrico. Según este decreto, la concentración de cromo en el agua para consumo humano debía ser menor que 0,05 mg/L (50 µg/L), para consumo agrícola la cantidad de cromo hexavalente debía ser menor que 0,1 mg/L (100 µg/L) y no indica nada sobre la presencia de cromo trivalente. Luego en el año 1997, se reglamenta la Resolución 1074 del 28 de 1997 [33] que establece los valores máximos permitidos de diferentes parámetros de calidad de agua para los vertimientos al alcantarillado o cuerpos de agua, sin embargo esta resolución fue derogada por la Resolución 3956 de 19 de junio de 2009 [34] y establece que la concentración máxima de cromo hexavalente es de 0,5 mg/L y 0,015 a 0,02 mg/L de cromo total. La Resolución 2115 del 22 de junio de 2007 [35] presentó la calidad que debe cumplir el agua para ser usada en consumo humano donde la concentración de cromo total debe ser menor a 0,05 mg/L. Este valor también es recomendado por la Agencia para la Protección del Medio Ambiente EPA [30]. El Decreto 3930 del 25 de octubre del 2010 derogó al Decreto 1594 de 1984, con lo cual los límites máximos permitidos de contaminantes en los vertidos nuevamente deben ser redefinidos, sin embargo, aun no se ha publicado cuales son estas nuevas restricciones.

Para las curtiembres, el Acuerdo 08 de 2004 [36] presenta los impactos ambientales generados y las concentraciones máximas permitidas de los parámetros de calidad de agua en los vertimientos de esta actividad. La Resolución 1813 de 2006 establece los objetivos de calidad de los cuerpos de agua para los años 2006 a 2011 de Bogotá [37]

Respecto a las normas establecidas para calidad del aire, el Decreto 002 del 11 de enero de 1982 [38] presentaba los términos referentes a calidad de aire y establecía las concentraciones máximas permitidas de material particulado y óxidos de nitrógeno, azufre y carbono en las emisiones atmosféricas de fuentes fijas. Este decreto fue derogado por el Decreto 948 del 5 de Junio de 1995 [39] y el Decreto 1697 del 27 de junio de 1997 [40]. Estos se refieren a la prevención y control de la contaminación atmosférica y la protección de la calidad del aire. Las resoluciones 1619 de 1995 [41], 619 de 1997 [42] y 775 del 2000 [43] detallan el proceso de control sobre el cumplimiento de las normas para fuentes fijas expresadas en el Decreto 948 de 1995 [44], indican las situaciones en las cuales hay que solicitar permiso para emisión de fuentes fijas y presentan la clasificación empresarial acorde al impacto ocasionado a la atmósfera por

las diferentes industrias. La Resolución 601 de abril 04 del 2006 [45] establece los niveles máximos de inmisión de contaminantes comunes como material particulado y óxidos de carbono, azufre y nitrógeno, así como contaminantes con efectos cancerígenos o generadoras de olores ofensivos. También se encuentra indicado los programas de reducción de la contaminación y los procedimientos para medición de calidad del aire que fueron modificados en la Resolución 610 del 2010 [46].

Las normas aplicables con respecto al ruido son la Resolución 8321 de 1983 [47] y 832 del 2000 [48] que clasifican a las empresas según el impacto sonoro generado y emiten normas sobre la protección de la salud auditiva de las personas. La norma de uso del suelo y su conservación es el Decreto 2811 de 1974 [49]. Las normas aplicables a los residuos sólidos son el Decreto 2104 de 1983 [50] y la Resolución 2309 de 1986 [51] que indican las normas sobre el transporte, almacenamiento y disposición de los residuos sólidos y el manejo de los residuos especiales. Los residuos peligrosos se reglamentan en la Ley 430 del 16 de enero de 1998 [52], la Resolución 058 del 2002 [53] y el Decreto 4741 del 2005 [54]

El Decreto 1753 de 1994 [55] y la Resolución 655 de 1996 [56] hacen referencia a los tipos de licencia ambiental, las entidades que otorgan las licencias ambientales, los requerimientos para poder obtener esta licencia ambiental como un *Estudio de Impacto Ambiental* y las actividades o industrias que deben tramitar las licencias ambientales. El Decreto 901 de 1997 [57] modifica el cálculo de la tasa retributiva expresada en el Decreto 1594 de 1984 [32] y lo expresa para cada tipo de contaminante y establece su cobro, así como la meta para la reducción de la carga contaminante generada [57], la Resolución 0273 de 1997 [58] indica las tarifas mínimas por vertimientos líquidos según los parámetros de DBO y sólidos suspendidos totales. La Ley 373 de 1997 [59] señala que todo plan ambiental regional o municipal debe contener un programa para fomentar el uso eficiente del agua teniendo en cuenta la oferta hídrica y la demanda de la misma. Este programa debe ser presentado a las Corporaciones Autónomas Regionales y otras autoridades ambientales para su aprobación. Estas autoridades competentes presentaran un informe anual ante el Ministerio de Ambiente indicando el avance del programa.

2.Marco teórico

Resumen

Dentro de este capítulo se presenta la recopilación bibliográfica respectiva a la caracterización del cromo como compuesto presente en la naturaleza, sus diferentes usos y su importancia como elemento peligroso para la salud humana y la preservación de los seres vivos. Se presenta las diferentes alternativas para reducir el metal pesado de los residuos acuosos generados en las curtiembres y en detalle se presentan los procesos biológicos de remoción de cromo de los efluentes químicos.

2.1 Características generales del cromo

El cromo es sexto metal de transición más abundante en la tierra (122 ppm), pertenece al grupo VI – B de la tabla periódica, su peso atómico es 52 g/mol. Se encuentra como cromita férrica FeCr_2O_4 , crocoita PbCrO_4 y cromo ocre Cr_2O_3 [60]. Sus estados de oxidación son: divalente, trivalente y hexavalente. Sin embargo los estados más comunes, son los dos últimos mencionados. La hidrólisis de cromo trivalente puede formar especies mononucleares CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ Cr(OH)_4^- , especies neutrales Cr(OH)_3^0 y especies polinucleares $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Estas especies forman precipitados cuando el valor de pH de las soluciones acuosas donde se encuentran, es mayor a 4,5, por lo tanto su movilidad puede reducirse con un cambio de pH. Forman complejos con amonio, urea, etilendiamina y otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno o

azufre. Esto se debe a los orbitales vacíos $d^2s^1p^3$, formando un octaedro. El cromo trivalente presenta un número de coordinación de seis y se enlaza con grupos iónicos básicos. La hidrólisis de cromo hexavalente produce especies neutrales y aniónicas como CrO_4^{2-} que predomina a valores de pH por encima de 6,5 y los iones HCrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que predomina a bajos valores de pH, esta característica de mayor solubilidad, permite que estos compuestos pueden distribuirse fácilmente y a mayores distancias. [8] [60] [61] [62].

2.1.1.Cromo en el ambiente

- *Cromo en las Fuentes hídricas*

La presencia de cromo en el agua es a causa de los procesos de mineralización de las rocas, precipitaciones, arrastre de material particulado en la atmósfera o el vertido de desechos industriales que contienen el metal [62]. La concentración de cromo en los ríos y lagos es baja (0.5–100 nM), mientras que en aguas de mar, por recibir los tributarios de los continentes y diluirlos, presentan menores concentraciones (0.1 to 16 nM). Las industrias como la metalurgia, el cromado, producción de textiles y cuero o la producción de cemento, son las causantes del incremento en la concentración de cromo trivalente y hexavalente en el agua. Su distribución y la relación entre ambos estados del metal dependen de las condiciones hidrológicas de los cuerpos de agua como pH y temperatura o de los procesos químicos de oxidación por presencia de óxidos de manganeso y reducción por presencia de iones de hierro o procesos fotoquímicos que se lleven a cabo [8].

- *Cromo en el suelo*

El incremento local de la concentración de cromo en el suelo es causado por la dispersión de partículas atmosféricas que contienen el metal o por la recepción de lodos provenientes de las industrias en las cuales participa el cromo [62]. En caso de ocurrir contaminación con cromo VI, este puede ingresar en las especies vegetales o llegar hasta agua subterránea y contaminarlos. Si la liberación al suelo es de cromo trivalente, este puede inmovilizarse mediante su enlace con ácidos húmicos, pero si entra en

contacto con otros compuestos como ácido cítrico o ácido pentaacético, este puede movilizarse fácilmente y ser oxidado a cromo hexavalente con el oxígeno presente en el ambiente [8].

- *Cromo en la atmósfera.*

El cromo se presenta en la atmósfera en forma de partículas o aerosoles y es originado por actividades antropogénicas primordialmente o por eventos naturales como volcanes o erosión de rocas y suelo. Las concentraciones promedio de cromo en la atmósfera, 1 ng/m³ en zonas rurales y 10 ng/m³ en áreas urbanas contaminadas y dependen del tiempo de desarrollo de las actividades agroindustriales y la proximidad a estas. El tamaño de las partículas que contienen cromo es un factor importante para considerar su toxicidad, pues solo las partículas con tamaño entre 0.2 a 10 µm son respirables y pueden ser retenidas en los pulmones generando un riesgo carcinogénico [8].

2.1.2 Efectos del cromo en la salud humana.

La afectación de los seres humanos y otros seres vivos con el metal, sucede por la liberación de este al medio ambiente en grandes cantidades a causa de los procesos industriales. La metalurgia es la industria que consume cerca del 80% del cromo extraído de las rocas. Este se usa como agente de aleación en la producción de aceros. Le sigue la industria del curtido del cuero, conservación de la madera, producción de cemento, cromado, manufactura de pigmentos, fundiciones y la soldadura de acero inoxidable. De esta forma, los trabajadores se encuentran expuestos a los humos y emisiones de cromo proveniente de estas industrias, al contacto con el metal y a los alimentos o bebidas contaminados con cromo [62] [19].

Estas industrias realizan sus descargas como efluentes líquidos, residuos sólidos y emisiones atmosféricas poniendo también en riesgo a los residentes vecinos de estas industrias. La toxicidad de este metal y de otros metales pesados, la confiere el orbital incompleto "d", porque permite la formación de complejos que pueden ser activos o inactivos mediante oxidación y afectan los procesos celulares [63], otra característica que aumenta su peligrosidad es el efecto de bioacumulación en el

organismo pues los metales pueden permanecer varios años en el interior antes de ser eliminados y durante ese tiempo ejercer cambios en las células. Sin embargo, existe una gran diferencia en los niveles de toxicidad comparando los estados de oxidación más comunes del cromo (estado de oxidación III y VI).

El cromo trivalente es menos soluble en comparación con el estado hexavalente, es un micronutriente en el metabolismo de los seres vivos y no puede ingresar a la célula, mientras que el cromo hexavalente ingresa por la membrana celular unido a compuestos de carácter aniónico y una parte se reduce a cromo trivalente por agentes como el ácido ascórbico (ASC), glutatión (GSH) y cisteína (Cys) en el citoplasma. El cromo trivalente forma enlaces covalentes con macromoléculas de la célula, diferentes al ADN, ARN, proteínas y lípidos, mientras que el cromo hexavalente remanente puede llegar al núcleo donde se reduce a cromo trivalente y ocasiona daños en el ADN por modificación de las bases nitrogenadas, producción de radicales libres de oxígeno o sulfuros y unión del cromo con los grupos tioles de la ADN-polimerasa, por lo cual lleva a la generación de células tumorales o la apoptosis. De esta forma se considera el cromo hexavalente, como un potencial agente carcinógeno. Los compuestos que comúnmente generan estas dolencias neoplásicas son aquellas capaces de acumularse y de presentar una baja solubilidad como el cromato de plomo $PbCrO_4$ o el cromato de Zinc $ZnCrO_4$, en los diferentes órganos como los pulmones y los tejidos [8] [60] [61] [19] [64] [65] [64] [66].

Las dolencias de carácter no neoplásico se presentan por exposiciones agudas a los compuestos de cromo hexavalente y su efecto es rápido. Dentro de estas dolencias se encuentran:

- Nauseas
- Diarrea
- Daño al hígado y los riñones
- Hemorragia interna
- Problemas respiratorios como asma
- Inmunosupresión o inmunoestimulación
- Ulceraciones nasales, dermatitis crónica y quemaduras por acciones corrosivas del metal [60] [19] [64]

2.2 Procesos de remoción de cromo

Dentro de los procesos de remoción de cromo de agua de curtiembre se encuentran diferentes alternativas como:

- Optimización de variables para el curtido de pieles
- Cambio de agente curtiente
- Procesos fisicoquímicos
- Procesos biológicos

2.2.2 Optimización de las variables para el curtido de pieles

Esta opción es importante no solo por los beneficios medioambientales conseguidos, también se puede lograr un mejor desempeño económico en las curtiembres puesto que permite una mayor utilización de los reactivos y evita sanciones impuestas por los organismos de control por los desechos que genera cada operación o proceso dentro de la industria.

En la etapa de curtido para asegurar una buena calidad del cuero y un alto agotamiento del agente curtiente a base de cromo, se ha establecido la importancia de diferentes variables en esta etapa. La ecuación de Wiegand establece la cantidad de cromo adsorbida por la piel mediante la variable de respuesta denominada como agotamiento y se describe a continuación.

$$\int_{A_1}^{A_2} \frac{dA}{A} \approx 0,39 * \log \frac{t_2}{t_1} + 1,1 * \log \frac{F_1}{F_2} + 0,7 * \log \frac{B_2}{B_1} + 0,02 * \Delta T$$

Ecuación 2-1

Donde A se refiere al agotamiento del agente curtiente, t es el tiempo de curtido de las pieles, F es la relación entre la cantidad de pieles y el baño al cual se adicionará el agente curtiente, B es la basicidad del baño y T es la temperatura del baño [6] [3]. Al aplicar la **Ecuación 2-1**, se estableció que para lograr un alto agotamiento del agente curtiente, se deben lograr las siguientes condiciones:

- La temperatura final del proceso de curtido debe encontrarse entre los 40°C a 45 °C pues aumenta la afinidad de la piel por el agente curtiente .
- La relación entre la cantidad de pieles y el baño debe ser no mayor al 80%.
- Los valores de pH deben ser bajos inicialmente para facilitar el ingreso del agente curtiente en la piel y finalizar en un valor máximo de 4,2 para terminar con el curtido sobre la superficie.
- El tiempo de curtido no debe ser menor a 10 horas.

La adición de agentes basificantes y enmascarantes mencionados en el capítulo uno, se realiza para aumentar el rendimiento en la etapa de curtido. Los agentes basificantes usados son los óxidos de magnesio, el carbonato de magnesio, carbonato de sodio y la magnesita sinterizada. Sirven para aumentar progresivamente el valor de pH, desprotonan los grupos carboxilo de la piel, aumentan la afinidad del cromo por esta y permiten que el metal pueda ingresar por todo el espesor de la piel [6]. Los agentes enmascarantes empleados son los ácidos dicarboxílicos, facilitan la formación de reticulación entre el ión cromo y las cadenas proteínicas del colágeno pues los grupos carboxílicos en cada extremo sirven de puente entre estos componentes y permiten obtener productos con alta calidad. A pesar de esto, es necesario controlar la adición de agente enmascarante pues sus grupos carboxílicos podrían ser competencia con los grupos carboxílicos del colágeno y el cromo formaría complejos grandes impidiendo su difusión en la piel a curtir [6] [13].

Además de los parámetros mencionados y al uso de agentes basificantes y enmascarantes, se debe tener en cuenta otras recomendaciones, para lograr un alto agotamiento del cromo del curtido y evitar efluentes con alto contenido del metal:

- Utilizar pieles divididas, hinchadas y las fibras de colágeno deben estar flojas para que el cromo pueda ingresar y reaccionar con ellas .
- El tiempo que debe transcurrir entre la adición de la sal de cromo y el basificante es mínimo de una hora
- El volumen del baño debe ser reducido para que los reactivos interaccionen fácilmente con la piel y se consuma menor cantidad de agua.

- Las variables de temperatura y pH deben ser controladas constantemente para evitar que el cromo se precipite y no reaccione o que el colágeno se dañe por exceso de temperatura [6].

Mediante el uso de esta técnica de alto agotamiento, se logra consumir hasta un 93% de la oferta de cromo inicial generando efluentes con 1500 a 2000 mg Cr⁺³/L [6]. Esto indica que es necesario un tratamiento de estos efluentes y se realiza mediante técnicas y procesos que se expondrán más adelante.

2.2.3 Cambio de agente curtiente

Esta alternativa contempla el reemplazo de los agentes curtientes usados en la actualidad por otros compuestos que permitan obtener cueros con calidad similar a la actual y que además sean productos económicos y menos contaminantes. La **Tabla 8-1** presenta un resumen que reúne varios agentes curtientes y sus características más destacables que sirven de comparación con las sales de cromo y los taninos [13].

Como se indicó en el capítulo uno, los agentes curtientes más usados en el mundo son los taninos y las sales de cromo. Los agentes curtientes vegetales son usados para formar cueros pesados para suelas de zapatos. Su valor es alto, requiere mayor cantidad de este agente curtiente y mayor tiempo de curtición en comparación con el proceso tradicional con cromo por lo tanto la cantidad de curtiembres con procesos a base de taninos, es reducida. También se usan en menor escala los curtientes con resinas, aldehídos, polifosfatos, sales de hierro, sales de titanio y sales de aluminio que no poseen el poder curtiente del cromo y su costo es mayor. Por ello, solo son usados en los procesos de recurtido con curtido al tanino o al cromo, para mejoran la calidad de los cueros [9].

Dentro de las sales de cromo se pueden considerar, el alumbre de cromo, el sulfato básico de cromo y sulfatos de cromo comerciales. Las sales de cromo son las sales más usadas por todas las curtiembres del mundo, gracias a los productos de alta calidad obtenidos, la rapidez de penetración del cromo en la piel [9], la relativa baja cantidad que se requiere para curtir un lote de pieles y el bajo precio de la sal. Estas son las razones

por las cuales a pesar de existir una gran oferta de agentes curtientes, las sales de cromo son preferidas y hacen que esta alternativa tenga baja viabilidad

2.2.4 Procesos Fisicoquímicos

Las operaciones y procesos más importantes y de mayor uso en la industria de curtiembres para la recuperación de cromo son: el reciclaje, la precipitación básica, la adsorción y el intercambio iónico.

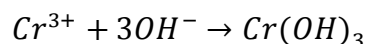
- *Reciclaje de los baños*

El reciclaje de los vertidos del proceso de curtido permite usar el cromo que no se adhirió a la piel en procesos posteriores de curtido. Esta operación maximiza el agotamiento del cromo ofertado, favoreciendo el ahorro de este reactivo en las curtiembres reduciendo y reduce la carga de cromo en las descargas de los efluentes de esta etapa. Con esta alternativa se ha logrado que la fijación del cromo a la piel llegue hasta un 90 % con un número limitado de reciclajes, tratados en trampas de grasa, calentados y filtrados para evitar la acumulación de residuos sólidos de los procesos de curtido anteriores, que reducen la eficiencia del curtido como se afirma en la guía técnica para producción más limpia en base al informe presentado por J. Ludvik. Esta operación no se recomienda cuando el curtido es de alto agotamiento, ya que una reducción mayor de cromo en los efluentes quizás no se lograría, mientras que la operación de filtración si puede generar costos adicionales, haciendo de esta alternativa, un método costoso y no factible [3] [4].

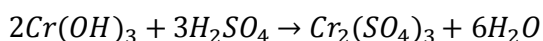
- *Recuperación del cromo mediante la precipitación y re disolución*

Este proceso consiste en la precipitación básica que genera una torta alcalina de hidróxido de cromo, la cual es posteriormente tratada con ácido sulfúrico formando el sulfato de cromo que es una sal soluble, tal como se presenta en la **Ecuación 2-2** y la **Ecuación 2-3**. [2] [4] [8] [67]. Esto permite reusar el cromo recuperado en otros lotes de curtido de pieles, reduce otros contaminantes como la DBO en un 50%, los sólidos totales en un 80% y la salinidad en un 30% [68], a pesar de esto, la sal de cromo recuperada conserva estos residuos y al igual que en la operación de recirculación, estos

afectan el proceso de curtido de forma negativa como se asegura en el diagnóstico ecotoxicológico de la industria de las curtiembres [3] en base al artículo presentado por Cassano et al [12]. De esta forma, es necesario realizar un tratamiento de las aguas residuales, previo al proceso de precipitación básica y disolución ácida.



Ecuación 2-2



Ecuación 2-3

La máxima recuperación se encuentra entre un 98 a 99% y se presenta a un valor de pH entre 8 y 9. Valores superiores de pH fomentarían la disolución del cromo y la recuperación es menor [13]. Los compuestos básicos sugeridos para la precipitación son los hidróxidos de sodio y calcio, úrea o el óxido de magnesio [3]. Este último eleva lentamente el pH y por lo tanto la precipitación del cromo es lenta pero muy efectiva, a pesar de esto, su alto costo lo descalifica como alternativa en una curtiembre sobre todo si esta es una microempresa o pequeña empresa. El Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear IBTEN (2004) [13] realizó la comparación entre los demás agentes precipitantes y estimó diferentes parámetros que se presentan en la **Tabla 2-1**.

Tabla 2-1 Comparación de compuestos para la precipitación alcalina del cromo del baño de curtido [9]

Parámetros de evaluación	Hidróxido de sodio NaOH	Hidróxido de Calcio Ca(OH) ₂	Urea CO(NH ₂) ₂
pH (baño)	3,4	3,2	2,4
pH (precipitación)	9		9
pH (filtrado)	7,2	7,7	8
Tiempo de decantación / horas	10	10	10
Altura de precipitado / cm	¼ h	1/3 h	¼ h
Cr ₂ O ₃ /mg/L (filtrado)	0,1 a 2	8 a 15	0,2
Cr ₂ O ₃ /mg/L (precipitado)	23 a 25	7 a 12	26
Recuperación / %	99	97 a 99	98 a 99

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**Tabla 2-1 indica que los agentes precipitantes más eficientes son la úrea y el hidróxido de sodio, sin embargo el proceso

de recuperación con úrea requiere aumentar el pH previamente con hidróxido de sodio, por lo tanto, el proceso con hidróxido de sodio como único agente precipitante es suficiente [13]. Los lodos generados por la precipitación de cromo con hidróxido de sodio o de calcio presentan un alto contenido de agua, para ello se realiza una separación adicional del agua con filtro prensa o puede agregarse agentes floculantes [67] para facilitar la separación sólido - líquido [3].

- *Procesos fisicoquímicos alternativos*

Existen otras tecnologías muy efectivas a altas concentraciones de metales, dentro de los procesos fisicoquímicos. Estas son la coagulación / floculación que son procesos usados normalmente en el tratamiento y potabilización de agua. El intercambio iónico en resinas de matriz polimérica con grupos aniónicos como los ácidos carboxílicos, selectivos a los cationes que se desea remover [13].

La adsorción con materiales como el carbón activado, arcillas, tierras activadas, aluminio silicatos, agentes poliméricos y tamices moleculares con área superficial entre 700 y 1200 m²/g. Este proceso remueve altas concentraciones del metal, siendo uno de los procesos más efectivos para la purificación de aguas residuales. También existe la electrodeposición de los metales en ánodos, la ósmosis inversa, la extracción con solventes, diálisis, la filtración, la evaporación, la quelación, entre otros. Estos métodos son altamente efectivos pero su costo es elevado sobre todo cuando la concentración de cromo en el agua es baja (1 – 100 mg/L según Wang et al [69]) y adicionan otros contaminantes al agua que requieren ser igualmente removidos por otros procesos lo que incrementa aun más los costos de tratamiento [4] [60].

2.2.5 Procesos biológicos y bioremediación (Bioadsorción)

Para dar solución a los inconvenientes presentados en los procesos fisicoquímicos para la remoción de cromo y de otros metales pesados, la investigación actual está direccionada a probar diversos materiales adsorbentes de carácter biológico y el mejor tratamiento de estos bioadsorbentes con el fin de darle propiedades y características que mejoren los procesos de bioadsorción y bioremediación para origen a productos

comerciales que se dan de forma natural, son fáciles de conseguir y su costo es relativamente bajo.

Estos materiales pueden ser desechos agrícolas y organismos vivos o muertos como bacterias, levaduras, hongos, algas y plantas superiores que han crecido en lugares contaminados y han incluido en su metabolismo, las especies químicas contaminantes. A partir de esto, los microorganismos han sido utilizados en tratamientos para la reducción de los impactos ambientales ocasionados por los contaminantes. A este proceso se le denomina “*Bioremediación*” [70] [71] [72] [73].

Este proceso es eficiente debido a la afinidad del metal pesado por una gran cantidad de grupos funcionales contenidos en las proteínas, lípidos y carbohidratos que conforman la pared celular de los microorganismos, por lo cual son considerados como intercambiadores cationicos y actúan como polielectrolitos. Como ejemplo existen bioadsorbentes comerciales dispuestos en columnas empacadas denominados Bio-Fix, AMT.BIOCLAIM y AlgaSORB [74] [75] [76] [77]. Estos productos y los resultados encontrados en las diferentes investigaciones señalaron las siguientes ventajas:

- Rentabilidad a concentraciones bajas de metales pesados en el agua residual.
- Uso de material de bajo costo
- Produce una mínima cantidad de lodos químicos y / o biológicos.
- Si el material biológico está muerta, este no se afecta por materiales tóxicos y puede adsorber tanto o mayor cantidad del metal o metales en el agua
- No se requiere nutrientes adicionales
- Es posible recuperar el biosorbente por filtración y el sólido obtenido se puede regenerar mediante tratamientos ácido – base para separar el metal adherido y liberar los grupos funcionales para que estos sean nuevamente afines a los metales y se puedan usar en varios ciclos [69] [70]
- Si el bioadsorbente pierde efectividad de adsorción, este se incinera luego del tratamiento intensivo de desorción del metal ligado [78].

- *Mecanismos de bioremediación*

La remoción de metales en fase acuosa puede ser por dos tipos de bioremediación. El primer tipo se denomina “bioadsorción” en el cual los metales son ligados de forma pasiva por biomasa no viva, por lo tanto el proceso de bioremediación es independiente del metabolismo de la biomasa, mientras que el segundo tipo denominado “bioacumulación”, se realiza con biomasa viva y la cantidad de metal removido si depende del proceso metabólico, del crecimiento de organismo vivo y de la formación de sitios activos selectivos. Este último proceso requiere de nutrientes para su manutención, control de pH, temperatura y su capacidad de adsorción es baja en comparación con la bioadsorción. Por ello se prefiere el uso de biomasa muerta, pues no presenta estas limitaciones [70] [76] [79].

La bioacumulación de metales puede ocurrir de forma superficial o intracelular y se presenta en dos pasos: transporte a través de la membrana celular y precipitación [30] [80]. Los mecanismos de bioadsorción pasiva son varios y pueden diferir según la especie biológica usada, la composición de su pared celular y el tipo de metal o metales a remover. Los mecanismos de la bioadsorción son: la precipitación, la adsorción física, el intercambio iónico y el acomplejamiento con reacciones de óxido / reducción. Los mecanismos pueden ocurrir de forma alterna y en diferentes grados de importancia según las variables anteriormente mencionadas [70] [75] [80]. La Figura 2-1 representa el mecanismo de bioacumulación y bioadsorción por materiales biológicos.

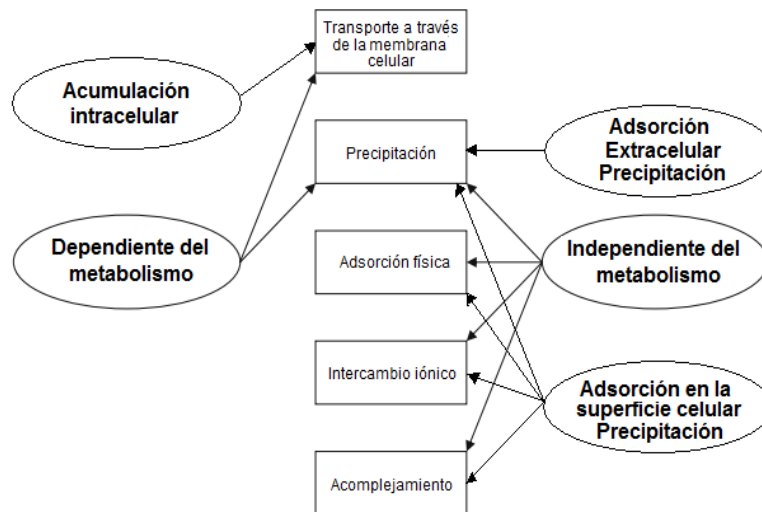


Figura 2-1: Mecanismos de adsorción e incorporación de metales pesados por material biológico vivo o muerto [70].

El *intercambio iónico* es uno de los mecanismos más importantes en la adsorción de metales por las algas [70]. Este depende del pH y de la presencia de otros metales pues estos factores influyen en la formación de especies aniónicas o catiónicas de los grupos funcionales como los carboxilos, sulfatos, fosfatos y aminos que pueden atraer de forma diferente a los metales en solución. Los valores de pH neutros dan lugar al mecanismo combinado de *adsorción – microprecipitación* al interior de la célula o en las paredes de la misma. El *acomplejamiento* y la *quelación* suceden cuando los compuestos orgánicos pueden compartir uno o varios pares de electrones con los cationes, ligándolos fuertemente e incluso formando anillos donde el metal es el centro [70] [80].

En el caso del cromo hexavalente, su remoción por diferentes microorganismo aerobios y anaerobios, se presenta con la reducción a cromo trivalente y la posterior liberación como lo reportan algunos autores [71] [75] [80] [81] [82] [83]. La reducción es realizada por enzimas solubles o acopladas a membranas, denominadas reductasas que aportan un electrón y reducen el cromo hexavalente a cromo pentavalente, luego aportan dos electrones más para reducir el cromo pentavalente a cromo trivalente. En los microorganismos anaerobios, el cromo hexavalente es el agente oxidante en el proceso de respiración de las células [71]

- *Remoción de metales pesados por desechos agrícolas*

La mayoría de los desechos agrícolas están compuestos por lignina y celulosa con grupos funcionales como los carboxilo, hidroxilo, amino, tiol, entre otros, que capturan los compuestos presentes en el agua residual. Estos compuestos reemplazan los iones de hidrógeno por los metales en solución, o donan un par de electrones de los grupos funcionales de la superficie para formar complejos con los metales en solución [4].

La remoción de cromo trivalente y hexavalente han incluido flores de palma, vaina de arroz, semillas de tamarindo, cáscaras de nuez, granadilla, almendra, coco, maracuyá, entre otros según la revisión bibliográfica realizada por Lesmana et al [4] y los autores citados en esta revisión [84] [85] [86] [87] [88] [89]. Las capacidades de adsorción son bastante altas (85 – 190,3 mg/g) bajo las condiciones óptimas de remoción donde

incluyen las variables, temperatura, pH, concentración de metal y de bioadsorbente. Estas condiciones para este tipo de adsorbentes se presentan en la **Tabla 9-1** en el **Anexo 9**.

Además de estas variables evaluadas en el proceso de bioadsorción, los residuos agrícolas se han utilizado en su forma natural o han sido modificados mediante tratamiento ácido y han sido convertidos a carbón activado mejorando su capacidad de adsorción como en el caso de las cáscara de almendras cuya capacidad máxima de adsorción aumentó de 3,40mg/g a 190,3 mg/g y también se logro establecer que los grupos carboxilos y fenólicos son los sitios activos principales en la remoción de cromo trivalente, así como los grupos amino son los sitios activos principales en la remoción de cromo hexavalente. De esta forma los desechos agrícolas con una alternativa viable y atractiva en la remoción de cromo de aguas residuales por su alta efectividad y su facilidad de adquisición.

- *Bioadsorción de cromo y otros metales mediante bacterias levaduras y hongos*

La capa celular que sirve para proteger y mantener unidos los organelos y el material genético de estos individuos, también sirve como interfaz entre la célula y el medio, es selectiva a los componentes que se encuentran en este y se encuentra compuesta por proteínas, lipopolisacáridos y glicoproteínas que son de especial interés en la bioadsorción pues los grupos tienen la capacidad de interactuar con los metales pesados [80]

- Estructuras adsorbentes en las Bacterias

La capa celular de las bacterias gram-positivas se encuentra conformada por una estructura de polisacárido denominada péptidoglicano que varía entre un 40 a un 90%, con cadenas de disacárido N-acetilglucosamina –b-1,4 ácido N-acetilmurámico. Las bacterias gram negativas presentan una estructura en su mayoría de lipopolisacáridos y solo un 10% de peptidoglicano en forma de monocapa. Su capa celular es más delgada en comparación con la capa celular de las bacterias gram-positivas. Algunas bacterias presentan una cobertura adicional denominada “*Capa S*” y se compone de carbohidratos y polipéptidos. Los polisacáridos, polipéptidos y lipopolisacáridos presentan grupos

hidroxilo, aldehídos, cetonas, aminas, fosfatos y carboxilos presentes y son los responsables de la adsorción y quelación de los cationes metálicos [69] [90].

Se han realizado estudios comparativos entre la bioadsorción y la bioacumulación, y se encontró que las células vivas de la especie colombiana *Bacillus sphaericus* tienen una capacidad de bioadsorción entre el 6 al 47% de metales como el cobalto, mercurio, hierro y arsénico. Las células vivas tienen la capacidad de capturar cromo en un 25% y las células muertas, pueden capturar cromo en un 44.5% [91]. Baytak y Türker [92] explican que al principio las células vivas poseen mayor cantidad de sitios activos en comparación con las células muertas por el hecho de acumular el metal en su interior, pero estas solo adsorben una cantidad limitada de metal, mientras que las células muertas se rompen y brindan más sitios activos adsorbente en comparación con las células vivas, por ello la eficiencia de bioadsorción es generalmente más alta y sucede por un proceso de intercambio iónico, en el que los iones metálicos compiten con los iones de hidrógeno en los sitios de carga negativa en la pared celular.

- *Estructuras adsorbentes de los hongos y levaduras*

Las levaduras, mohos y hongos macroscópicos conocidos bajo el mismo nombre, presentan un alto potencial en la remoción de metales pesados, pues su obtención es fácil y no requiere de medios nutritivos costosos o métodos sofisticados de cultivo. Pueden ser esféricos o filamentosos y estos se dividen en compartimientos continuos o septados multinucleados llamados *Hifas* con 5 a 10 micras de ancho y de largo 0,5 micras a 1mm.. La pared celular de las hifas tiene un espesor entre 100 y 200 nm, esta compuesta por fibras de quitina o celulosa que son complejos de polisacáridos y también contienen polisacáridos externos como los glucanos o componentes menores como lípidos, proteínas, fosfatos y pigmentos [70].

Al igual que en las bacterias, los grupos funcionales de estas estructuras celulares hacen que los hongos sean bioadsorbentes. La capacidad de adsorción en los hongos sin embargo es variable y depende de la organización estructural del complejo proteína – carbohidrato, el grado de disociación de los grupos funcionales negativos, su selectividad a los diferentes metales y su accesibilidad [70]

Los experimentos de remoción de cromo con hongos y levaduras incluyen la evaluación de la bioacumulación por diferentes especies de levaduras altamente tolerantes al cromo trivalente [93]. La especie más usada para los estudios de remoción de metales pesados es *Saccharomyces cerevisiae* que presenta diferente selectividad y capacidad de adsorción a diferentes condiciones de temperatura y pH. Puede remover hasta 13 mg/g de cromo trivalente y 94 mg/g de cromo hexavalente, sin embargo esta especie es más selectiva a plomo y níquel [94]. También se ha evaluado la remoción de cromo de aguas de curtiembre, mediante cepas nativas encontradas en los efluentes de la industria. La remoción de cromo por estas especies es del 30% con biomasa sin tratar y cerca de un 70% con biomasa tratada con base. En los hongos, se estableció que la captura de cromo trivalente se da en dos pasos, mediante una rápida adsorción y una lenta acumulación del cromo en el hongo aumentando la capacidad de adsorción [69] [70]

- *Bioadsorción de cromo mediante microalgas y macroalgas*

Las algas son organismos similares a las plantas que pueden ser unicelulares y multicelulares, microscópicas o macroscópicas y realizan fotosíntesis. Existen diferentes clasificaciones de algas con base a diferentes criterios, sin embargo la más importante las divide en: Cyanophyta, Prochlorophyta, Phaeophyta, Chlorophyta, Charophyta, Euglenophyta, Chry-sophyta, Pyrrhophyta, Cryptophyta y Rhodophyta [79]. Las algas pueden servir para múltiples propósitos como en la alimentación, fertilización, fuentes de energía y biorremediación de aguas contaminadas. Al igual que los hongos, las algas presentan una pared celular conformada por celulosa, pectina y producen polisacáridos y ácidos extracelulares como ácido urónico y ácido algínico [4].

La bioadsorción de los metales pesados en las algas depende de su taxonomía, pues la estructura química de la pared celular varía en las diferentes especies, su medio nutritivo que aporta cargas a los grupos funcionales de la pared celular del alga [5] y depende del tipo de metal a remover [4]. Las características entre los diferentes tipos de algas son:

- **División Chlorophyta:** Algas verdes que contienen clorofila a y b; α , β y γ carotenoides y varios xantófilos, producen amilosa y amilopectina en forma de

almidón y su pared celular está constituida de celulosa (b-1,4-gluco-pirosida), grupos hidroxilo, oxo, carboxilo y amino, de la hidroxiprolina, xilanos y manosa.

- **División Phaeophyta:** Algas pardas que contienen clorofila a y c; β caroteno y varios xantófilos, producen manitol y su pared celular está constituida de celulosa, ácido algínico y mucopolisacaridos sulfatados (fucoidan) que le proporciona el color pardo.
- **División Rodophyta:** Algas rojas con clorofila a y d y otros pigmentos como la ficocianina R y C, R y B ficoeritrina, b-caroteno and varios xantofilos. Produce amilopectina (almidón) y su pared celular está conformada de celulosa, xilanos, galactanos o polysacaridos sulfatados como la carragenina, calcificación en algunas algas y alginato en la familia *corallinaceae*.
- **División Pyrrhophyta y Cryptophyta:** Son algas que no presentan pared celular o esta es muy delgada y esta compuesta principalmente de celulosa. Por esta razón este tipo de algas no son agentes adsorbentes competitivos.

Al igual que los desechos agrícolas, las bacterias y los hongos, la capa celular de las algas está conformada por diferentes grupos funcionales encargados de la adsorción. Estos grupos son de carácter aniónico como carboxilos, hidroxilos, piruvatos, succinatos, uronatos, fosfatos, sulfatos, amidas y gliceratos; y grupos catiónicos como los aminos. [70] [95]. Adicionalmente, los grupos funcionales de los polisacaridos externos permiten la unión de los metales formando complejos y neutralizando estos compuestos por lo tanto las algas presentan una alta capacidad de adsorción. Las algas que más adsorben metales pesados son las pardas que producen el ácido algínico, el cual forma geles con los metales adsorbidos [70].

La capacidad de adsorción de cromo hexavalente se encuentra entre los 4,524 mg/g y 34,528 mg/g, para cromo trivalente la capacidad de adsorción, se encuentra entre 85,176 mg/g y 114,972 mg/g según los estudios revisados por Lesmana et al [4]. Estas son relativamente menores en comparación con los desechos agrícolas usados para tal propósito. Sin embargo Deng et al [96] logró obtener una remoción de 154 mg/g de cromo hexavalente usando *Cladophora albida*, comparable con la capacidad de adsorción de cromo obtenida en cáscara de almendra modificada [85]. Sin embargo, estos estudios fueron desarrollados con soluciones sintéticas de cromo y no con

soluciones de agua residual, aunque Deng et al [96] demostró que la presencia de otros iones en la solución no tiene un efecto notorio en la remoción de cromo para esta alga.

Han et al [97], uso la microalga verde *Chlorella miniata* para la remoción de cromo hexavalente y encontró que los grupos amino en la microalga adsorbía el metal, los polisacáridos lo reducían a cromo cromo trivalente y luego lo liberaba al medio. En este estudio a comparación con el estudio realizado por Deng [96], se encontró que la presencia de otros iones si afecta la capacidad de adsorción de cromo. Otros estudios de bioadsorción de cromo han utilizado líquenes que son organismos simbiotes entre hongos y algas. Bingol evaluó la especie *Cladonia rangiformis* natural y modificada por un agente surfactante, encontrando que el líquen modificado remueve un 61% de cromo, mientras que el líquen natural remueve un 6%.

Los estudios de bioadsorción han permitido la producción de productos comerciales como AlgaSORB™. Este es un material que contiene alga muerta inmovilizada en un polímero de sílica, que protege al alga de la descomposición y es un material fuerte que puede ser empacado en columnas y permite un buen flujo. Este biomaterial ha sido usada para la remoción de diferentes metales y puede ser regenerado con tratamiento ácido o básico [98]. La **Tabla 9-1** del **Anexo 9** presenta diferentes estudios realizados por grupos de investigadores que han usados los materiales de carácter biológico para la remoción de diferentes metales pesados en especial cromo.

2.2.6 Proceso de adsorción en material biológico inmovilizado

La biomasa viva o muerta ha demostrado ser efectiva en los procesos de bioremediación y bioadsorción de metales pesados. Sin embargo en la industria, el uso de estos biomateriales puede generar problemas por daño del biomaterial a causa de las condiciones potencialmente dañinas como altas temperaturas, valores ácidos y básicos de pH o la presencia de componentes que deterioran la superficie celular [99] y mayores costos de recuperación del bioadsorbente debido a su poca resistencia mecánica, su baja densidad y su pequeño tamaño de partícula según Brierley citado por Stark y Rayson [100], Kapoor y Viraraghavan [101], Veglio y Beolchini [75] o Wang y Chen [94].

Para solucionar estos inconvenientes, el material biológico se ha inmovilizado en materiales poliméricos inertes y se ha utilizado en columnas empacadas de lecho fijo, fluidizado y reactores por lotes. Este proceso ha mejorado la capacidad de adsorción de los metales en la biomasa. Existen diferentes técnicas de inmovilización como la adsorción entre las células o enzimas al soporte por fuerzas electrostáticas, el ligado covalente de la superficie celular con el soporte, el atrapamiento de las células en geles, el encapsulamiento de las células en membranas semipermeables o el entrecruzado mediante agentes floculantes o en materiales o en materiales de soporte como sílica, alginato de calcio, formaldehído, poliacrilamida, alcohol polivinílico, carragenina, polisulfona, entre otros [94] [102] [103] [104].

Frente a las diversas opciones de soportes y de métodos de inmovilización, la elección del mejor proceso de inmovilización y el material de soporte debe hacerse en base a algunos parámetros enumerados por Bickerstaff [104] y son:

- Resistencia física, buena porosidad, espacios grandes para el crecimiento de la biomasa, buena permeabilidad
- Resistencia química, soportes inertes, que no reduzcan la actividad celular o enzimática y que permita la regeneración de la misma, hidrofiliidad, capacidad para regeneración del soporte de inmovilización.
- Resistencia al ataque de otros microorganismos
- Seguridad respecto a los reactivos requeridos para la inmovilización para evitar la toxicidad de estos en los trabajadores dedicados a la labor y los usuarios del producto inmovilizado
- Disponibilidad y bajos costos de los reactivos y los equipos disponibles para la inmovilización, preparación a escala industrial y bajo impacto ambiental.

Pattanapitpaisal et al [82] realizó la remoción de cromo hexavalente mediante el uso de *Microbacterium liquefaciens* inmovilizado en PVA con una efectividad del 98%. Pethkar y Paknikar [105] recuperaron oro mediante el uso de *Cladosporium* inmovilizado en un material keratinoso, con una capacidad de remoción de 36 mg Au /g de hongo inmóvil. Arica y Bayramoglu [106] removieron cromo con *Lentinus sajor* inmovilizada con una capacidad de adsorción de 32,2 mg/g y Prakasham et al removieron cromo hexavalente con *Rhizopus arrhizus* inmóvil con una efectividad de remoción de cromo del 63,54%. El

sistema AlgaSORB con *Spirogyra* sp fue evaluado por Singh y Prasad [107] para la remoción de varios metales donde la capacidad máxima de remoción fue de 78,0 mg de cobre/g de alga inmovilizada y Akhtar et al [108] removieron cromo trivalente con *Chlorella sorokiniana* inmovilizada en esponja obteniendo una capacidad de adsorción de 69,26 mg Cr III/g microalga inmóvil.

2.2.7 Modelado de los procesos de bioadsorción

La caracterización de los procesos de adsorción y bioadsorción de metales es el modo de obtener información comparativa para seleccionar el agente adsorbente más adecuado. Los criterios de comparación más comunes son los procesos de obtención de adsorbentes y los procesos adicionales de separación junto con los costos relacionados, la capacidad de adsorción y la velocidad de adsorción.

Los dos primeros criterios identifican la materia prima utilizada, el proceso de desarrollo de adsorbente o los procesos necesarios para lograr una separación completa entre el líquido y el material adsorbente. Esto determina el diseño del proceso de adsorción y parte de los costos de este tratamiento. Los dos últimos criterios están relacionados con las propiedades de los adsorbentes, miden la máxima adsorción que pueden realizar y cuanto tiempo necesita para lograr esta captura con el fin de establecer la cantidad necesaria de adsorbente para remover la mayor cantidad posible de metales presentes en el agua y el tiempo que dura este proceso. Los dos últimos criterios se basan en el siguiente balance de materia [74]:

Ecuación 2-4

$$V(C_0 - C_e) = V_m(q_e - q_0)$$

Donde C_0 y C_e son las concentraciones iniciales y finales del metal en solución, q_0 y q_e , son las concentraciones al inicio y al final de metal en el adsorbente o bioadsorbente, V y V_m es la cantidad de solución y de adsorbente o bioadsorbente. La capacidad de adsorción depende de los factores como el pH, la fuerza iónica, la concentración de material adsorbente o bioadsorbente, la concentración del metal en solución y la temperatura.

Esta última influye de manera importante durante el proceso [5], por ello los modelos usados para representar esta característica, se desarrollan a temperatura constante y se denominan “Isotermas de adsorción”. Estas se evalúan a diferentes concentraciones iniciales del metal o del adsorbente. La concentración residual del metal en solución se mide cuando el adsorbente se satura y no hay mayor adsorción, de esta forma se puede conocer de manera indirecta la concentración máxima del metal en el adsorbente.

- *Modelo de Isotermas de adsorción*

Los modelos de isotermas tienen en cuenta el tipo de adsorción (química o física), la afinidad entre el material adsorbente y el compuesto que se desea adsorber y las variables del proceso anteriormente señaladas. El **modelo de Langmuir** supone que la adsorción se presenta en una superficie homogénea, los sitios activos vacíos pueden adsorber solo un átomo de un elemento o compuesto en solución y esta adsorción no depende de los sitios activos ocupados, por lo cual se supone que el impedimento estérico y la repulsión de cargas similares son mínimos. La energía de adsorción es uniforme sobre toda la superficie y el metal adsorbido forma una monocapa en la superficie del adsorbente. Los parámetros relacionados en el modelo de Langmuir son la **capacidad máxima de adsorción** y la **energía de adsorción** [4] [5] [70] [76] [109] [110] [111] [112] [113] [114].

El **modelo de Freundlich** sugiere que la adsorción sucede en superficies heterogéneas, los sitios activos presentan diferentes afinidades por los compuestos en solución y la energía de adsorción decrece de forma logarítmica a medida que los sitios activos son ocupados. Los parámetros de este modelo son la **capacidad de adsorción K_F** y la **intensidad de adsorción n** . Si la fracción $1/n$ es mayor a 1, indica que la afinidad de los sitios activos por el solvente es alta y puede significar una alta competencia frente al compuesto que se desea remover o la adsorción puede ser de tipo cooperativo pues el solvente lleva consigo el compuesto de interés y este se liga a los sitios activos afines de forma química. Si la fracción $1/n$ es menor a 1, la adsorción del compuesto de interés es favorable y es de tipo físico [5] [108] [110].

Los **modelos de Temkin** y **Dubinín – Radushkevich**, se usan frecuentemente en la adsorción de gases. El **modelo de Temkin** supone que la adsorción sucede en

superficies heterogéneas, sin embargo la reducción de la energía de adsorción es de forma lineal y no logarítmica como lo supone el modelo de Freundlich. El **modelo de Dubinin – Radushkevich** representa la adsorción en sólidos porosos heterogéneos y la energía de adsorción no es constante [109]. Ambos modelos pueden predecir si la adsorción es física o química en función de la **energía de adsorción**, pero no siempre logran representar de manera precisa, la adsorción en fase acuosa por la complejidad de los solventes y de sus interacciones con los adsorbentes.

El **modelo de Flory Huggins** [109] [113] calcula el grado de cobertura de la superficie del adsorbente, su constante K_{FH} sirve para determinar el valor de la **energía libre de Gibbs** del proceso, n_{FH} es el exponente del modelo y θ es el grado de cobertura. Otros modelos usados de dos y tres parámetros son los de **Brunauer, Emmer y Teller BET, Halsey, Toth, Sips** o **Redlich Paterson**, sin embargo son modelos más complejos y se usan cuando los modelos de dos parámetros no ajustan adecuadamente a los datos experimentales de un proceso de adsorción [109] [115].

Para adsorción multicomponente, los **modelos de Freundlich y Langmuir** fueron modificados para incluir el efecto de competición e interferencia de otros iones presentes en las aguas reales frente a la adsorción del elemento o compuesto de interés. Hasta el momento, estos modelos solo han sido usados para caracterizar la selectividad de un adsorbente en sistemas binarios algunos metales en agua sintética [109] [116]. Las ecuaciones que los modelos de adsorción de un solo componente y multicomponente se presentan en la **Tabla 2-2**

Tabla 2-2: Resumen de modelos de isotermas de adsorción.

Modelo	Ecuación	Parámetros
Langmuir	$q = \frac{Q_{max}bC}{(1 + bC)}$	Capacidad máxima de adsorción q_{max} , energía de adsorción b
Freundlich	$q = K_F C^{1/n}$	Capacidad de adsorción K_F , intensidad de adsorción n
Langmuir – Freundlich	$q = \frac{Q_{max}bC^{1/n}}{1 + bC^{1/n}}$	Los mismos de los modelos de Langmuir y Freundlich
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(aC_e)$	Calor de adsorción b , constante de los gases R , Temperatura T , constante a
Flory-Huggins	$\log \frac{\theta}{C_0} = \log K_{FH} + n_{FH} \log (1 - \theta)$	Θ grado de cobertura, constantes del modelo K_{FH} y n_{FH}
Dubinin - Radushkevich	$q_e = q_{max} \exp \left[\left(\frac{RT \ln(C_e/C_s)}{\beta E_o} \right)^2 \right]$	Capacidad máxima de adsorción q_{max} , constante de los gases R , Temperatura T , β

		constante del modelo
Langmuir multicomponente	$q_{e,i} = q_{max,i} \frac{K_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,i} C_{e,i}}$	Capacidad máxima de adsorción del componente i $q_{max,i}$
Freundlich multicomponente (mezclas binarias)	$q_{e,i} = \frac{K_{F,i} C_{e,i}^{1/n_i + x_i}}{C_{e,i}^{x_i} + y_i C_{e,i+1}^{z_i}}$	Capacidad de adsorción KF_1 , intensidad de adsorción n , constante de adsorción, x_i , y_i , z_i

- *Modelo cinéticos aplicables a reactores agitados por lotes.*

Son los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, el modelo de Weber y Morris, o modelo de difusión intraparticular, el modelo de primer orden reversible y el modelo de Elovich. El **modelo de pseudo primer orden** se basa en la capacidad de adsorción y supone que la velocidad en el cambio de la adsorción del soluto con el tiempo, es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de saturación y la cantidad de soluto capturado en el tiempo. El **modelo de pseudo segundo orden** puede indicar que el paso controlante durante el proceso, es la adsorción química como el intercambio iónico o la formación de enlaces covalentes. Este modelo se relaciona con el modelo de Langmuir pues supone que la adsorción forma una monocapa y que la energía de adsorción es la misma en cada sitio activo de la superficie. El **modelo cinético de Elovich** también se encuentra relacionado con este modelo ya que considera que la adsorción es de carácter químico. [70] [109] [117].

El **modelo de Weber y Morris o modelo de difusión intraparticular** es usado para evaluar la adsorción sobre materiales porosos y considera el fenómeno de transferencia de masa interna y externa como paso limitante en la adsorción. El **modelo de primer orden reversible** indica que durante el proceso de adsorción existe una constante dinámica entre la adsorción y la desorción, donde la adsorción debe tener mayor favorabilidad para que el proceso de adsorción sea efectivo [109] [117]. Los modelos cinéticos discutidos se presentan en la **Tabla 2-3**.

Tabla 2-3: Modelos cinéticos usados para proceso de adsorción en reactores por lotes

Modelo	Ecuación	Parámetros
Pseudo primer orden	$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t$	Concentración adsorbida en equilibrio q_e , constante del modelo k_1
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$	Concentración adsorbida en equilibrio q_e , constante del modelo k_2
Weber & Morris	$q = K_{WM} \sqrt{t}$	Constante del modelo K_{WM}
Elovich	$\frac{dq}{dt} = a \exp(-bq_t)$	Velocidad inicial a , cobertura de la superficie y energía de activación para quimisorción b
Primer orden reversible	$\frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1^\circ C_A - k_2^\circ C_B$	Concentración en solución C_A , concentración adsorbida C_B , constantes de adsorción y desorción k_1° y k_2°

- *Modelo cinético para adsorción sobre soportes inmovilizados en tanques agitados por lotes*

La ecuación cinética para bioadsorbentes inmovilizados porosos, debe contar con el efecto de los fenómenos de transferencia de masa ya que estos son muy importantes a causa de la reducción de la difusividad entre el soporte sólido y la solución acuosa, la tortuosidad del bioadsorbente y los efectos de mezclado, para ello se propone una ecuación generalizada denominada “Modelo de difusión de poro”. [74]

Para la esfera con biomasa adsorbente

Ecuación 2-5

$$(1 - \epsilon_p) \frac{\partial q_s}{\partial t} + \epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$

Para la solución

Ecuación 2-6

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{3k_f V_m}{R V} (C - C_{pi}) = -\frac{V_m}{V} \frac{d\bar{q}}{dt}$$

Los términos del lado izquierdo de la **Ecuación 2-5** representan la concentración del metal que ingresa a los poros y es adsorbido dentro de ellos. Los términos al lado derecho de la igualdad representan la difusión del metal al interior de la esfera. Donde ϵ_p es la porosidad de la esfera, C_p es la concentración de compuesto de interés en el líquido del poro, C_{pi} es la concentración del compuesto de interés adyacente a la superficie de la esfera, q_s es la concentración del compuesto de interés adsorbido en adsorbente, \bar{q} es la concentración adsorbida promedio en la esfera, k_f es el coeficiente de transferencia de

masa de la capa límite externa, V_m y V son los volúmenes de las esferas y de la solución y D_e es la difusividad efectiva [74]. En los adsorbentes de baja porosidad, la transferencia de masa en la capa límite y la resistencia difusional de la solución al interior de la esfera son los pasos controlantes de la velocidad de adsorción.

Los reactores continuos de columna empacada son los tipos de reactores que usan los bioadsorbentes comerciales. El comportamiento del proceso en este tipo de reactores se evalúa mediante el seguimiento de la relación entre la concentración inicial y concentración del efluente en función del tiempo para obtener una curva de ruptura [74]. A esta curva se pueden ajustar diferentes modelos pero estos no serán presentados en este documento.

3. Materiales y Metodología

3.1 Caracterización del proceso de curtido en la Sabana de Bogotá:

La ejecución de los pasos para el curtido de pieles difiere en cada empresa. Esta variación depende de varios factores como el tamaño de esta industria, su experiencia, su capacidad económica, su motivación en crear productos de calidad y su cultura por la preservación del medio ambiente. Esto incide en la elección de la materia prima, los reactivos, la tecnología a usar y el tratamiento de los residuos. Con el fin de observar estos aspectos, se realizó la visita a tres sectores de curtiembres en Bogotá y la sabana. Para obtener esta visita se realizó el siguiente protocolo.

3.1.2 Procedimiento:

- 1) Se identificó las curtiembres de Bogotá (Sector de San Benito) y la Sabana (Municipio de Villa Pinzón y Chocontá).
- 2) Se seleccionó al azar las posibles empresas a visitar y se realizó el contacto los administradores o dueños de las empresas para solicitar el permiso de ingreso a estas.
- 3) Se realizó la entrevista con los administradores, dueños y trabajadores de las curtiembres sobre el proceso de producción del cuero, las instalaciones visitadas la capacidad productiva y el tratamiento de los residuos generados.
- 4) Se tomó dos muestras de agua residual del proceso de curtido de dos empresas diferentes y se determinó la calidad de este tipo de agua por medio de los análisis

realizados en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Extensión e Investigación – IEI – de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá

3.1.3 Caracterización de la calidad del agua.

- *Determinación de parámetros de calidad de agua en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental*

A las muestras de agua residual de las dos empresas seleccionadas (San Benito; ver descripción en numeral 3.1) se evaluó los parámetros de calidad de agua recomendados en diferentes documentos y artículos [1] [3] [6] [10] [14] [21] [27]. Se contó con la colaboración del Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Extensión e Investigación – IEI – de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Los parámetros evaluados se enumeran en la **Tabla 3-1** junto con su respectivo protocolo.

Tabla 3-1: Parámetros de calidad de agua evaluados.

Parámetro	Unidades	Método
Cromo hexavalente	mg/L	Espectrofotometría Método de Difenil – Carbazida
pH	-	Potenciómetro
Cromo total	mg/L	Absorción atómica
Demanda Bioquímica de oxígeno	mg O ₂ /L	Incubación 20 °C. Medición de oxígeno disuelto al inicio y a los 5 días mediante electrodo.
Demanda Química de oxígeno	mg O ₂ /L	Digestión a reflujo cerrado y Titulación con estándar ferroso de amonio FAS.
Detergentes (SAAM)	mg/L	Espectrofotometría. Método de azul de metileno
Sulfatos	mg/L SO ₄ ⁼	Turbidimetría (Precipitación con Cloruro de Bario y medición por espectrofotometría)
Cloruros	mg/L Cl ⁻	Titulación con nitrato de plata (Argentometría)
Amonio	mg/L NH ₄	Destilación y titulación con ácido sulfúrico – Método Kjeldahl
NTK	mg/L NH ₄	Digestión ácida para, destilación y titulación con ácido sulfúrico – Método Kjeldahl
Sólidos Totales	mg/L	Gravimetría, Secado a 103 – 105 °C
Sólidos Suspendedos	mg/L	Gravimetría. Separación de los sólidos por filtración y secado del material retenido a 103 – 105 °C
Sólidos Disueltos	mg/L	Gravimetría Secado a 180 °C

La DQO y la cantidad de sólidos disueltos y totales indican la carga de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estos pueden explicar las posibles diferencias en la cinética de adsorción de cromo entre el agua sintética, preparada con sales de cromo, y el agua residual verdadera. El contenido de cromo soluble y el pH fueron determinados para definir las condiciones de comparación con los ensayos en agua sintética. La determinación de sulfatos se realizó para establecer la posibilidad de utilizar, en trabajos futuros, otros geles para soportar las microalgas.

- *Determinación de cromo total mediante espectrometría de absorción atómica por aspiración directa en una llama de aire – acetileno SM 3111 A y B, aspiración directa en una llama de óxido nitroso – acetileno SM 3111D*

La determinación de la cantidad de cromo en solución se llevó a cabo el método de espectrometría de adsorción atómica y se utilizaron las normas SM 3111 A y SM 3111 D de los Métodos Normalizados para la Evaluación del Agua y de Aguas Residuales de la APHA, AWWA y WEF [118].

Todas las muestras fueron digeridas previamente, acorde a la norma SM 3030 F de los Métodos Normalizados para la Evaluación del Agua y de Aguas Residuales de la APHA, AWWA y WEF [119]. La digestión se lleva a cabo en un digestor de DQO que fue adaptado con un sistema de control de temperatura. Este usa un controlador Shimaden SR11a, un relevador y un termopar tipo J. En tubos de ensayo de 25 mL con tapa se introdujo aproximadamente 10 mL de muestra y se adicionó 2 mL de HNO₃ al 63% y 0,5 mL de HCl al 36%. Los tubos se colocaron en el digestor a temperatura ambiente. Se programó una rampa hasta 50 °C en 10 min; luego se dejó a 50 °C por 5 min y posteriormente se programó otra rampa de temperatura hasta 140 °C durante 30 min. Los tubos se mantuvieron a 140 °C por 40 min y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se realizó diluciones con agua destilada y desionizada para que la concentración de cromo se encontrara en el intervalo de calibración (1-3 ppm) y se procedió al análisis de la concentración de cromo.

La medición de cromo de todos los experimentos realizados en este trabajo se realizó en el Laboratorio de Instrumental del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica marca THERMO (**Figura 3-1**). Este

equipo incluye un quemador, un horno de grafito FS97, un auto-inyector de muestras FS97, un generador de hidruro, una serie de lámparas para análisis de diferentes metales, un sistema de extracción de gases producidos por la llama y un nebulizador por donde es tomada la muestra. El software Soolar de la empresa THERMO Scientific registró las curvas de calibración y presentó los datos de absorbancias y concentración de los diferentes metales en solución. La medición de cromo se realizó bajo los siguientes parámetros: longitud de onda de 357,9 nm; gases: aire (10 psig), acetileno (30 psig) y óxido nitroso (40 psig) con un flujo combinado de 4,0 a 4,4 L/min; altura de mechero optimizada automáticamente por el equipo; curvas de calibración entre 1 y 3 ppm con patrones de cromo del Laboratorio de Ingeniería Ambiental – IEI.

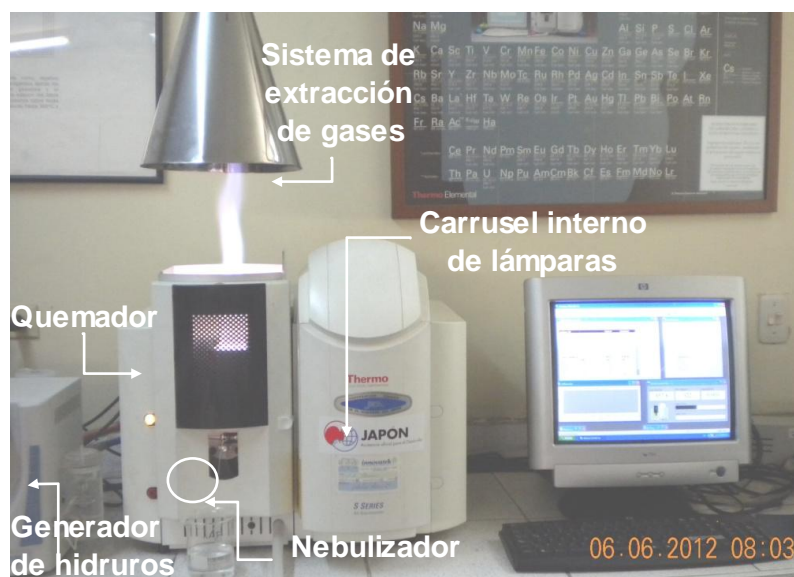


Figura 3-1: Equipo de espectrometría de absorción atómica de llama. Laboratorio de instrumental – Departamento de Ingeniería Química y Ambiental – UN

- *Determinación de cromo hexavalente por método colorimétrico*

La medición de cromo por el espectrómetro de adsorción atómica no permite diferenciar entre las dos valencias más importantes del cromo (tres y seis); para determinar la cantidad presente del cromo hexavalente fue necesario montar el método colorimétrico mediante la reacción con difenilcarbazida, acorde con la norma SM 3500-Cr B de los Métodos Normalizados para la Evaluación del Agua y de Aguas Residuales de la APHA,

AWWA y WEF [120] ajustada según el método de Pattanapitpaisal *et al* [82]. El cromo hexavalente, en ausencia de sustancias que causen interferencia, reacciona con un exceso de difenilcarbazida en solución ácida para generar un compuesto de color violeta-rojizo, que puede ser determinado espectrofotométricamente a 540 nm con altísima sensibilidad.

Para evaluar la concentración de cromo hexavalente en solución, se preparó una solución de difenilcarbazida (0,25% p/v) en una mezcla de 9,67 mL de acetona y 330 μ L de ácido sulfúrico de concentración 3 mol/L. En celdas desechables para espectrofotómetro de 1,5 mililitros y 1 centímetro de ancho, se adicionó 200 μ L de muestra, 400 μ L de solución amortiguadora de fosfato 20 mM (pH 7,0), 33 μ L de solución 3 M de ácido sulfúrico, 40 μ L de solución de difenilcarbazida al 0,25% p/v y 327 μ L de agua desionizada. Se esperó 15 minutos hasta que las muestras tomaron un color fucsia de diferente intensidad acorde a la concentración de cromo presente y se midió esa concentración a 540 nm en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific Genesys 20 disponible en el Laboratorio de Catálisis del Laboratorio de Ingeniería Química. En forma simultánea, para cada ensayo, se preparó una curva patrón, para lo cual se siguió el mismo procedimiento excepto que en lugar de muestra se adicionó 200 μ L de una solución estándar de dicromato de potasio (1, 5 y 10 ppm).

3.2 Cultivo de algas

3.2.2 Microorganismos

Las cepas con las que se trabajó durante la presente investigación fueron seleccionadas por su fácil adquisición y su sencillo mantenimiento. Estas fueron originalmente, obtenidas de cuerpos de agua de la Sabana de Bogotá y preservan en el cepario del LAUN en tubos de ensayo inclinados (*slants*) con agar BBM, a una temperatura de cultivo de 24 ± 2 °C, utilizando lámparas fluorescentes Sylvania Daylight F48T12/D 39W como fuente de iluminación artificial con iluminancia de 4500 ± 50 Lux, medida por un luxómetro (VWR Scientific 21800-014). La iluminación siguió un fotoperiodo de 16 h horas de luz y 8 de oscuridad (16:8 LO) ajustado mediante un temporizador electrónico. Se realizaron resiembras trimestrales.

Las cepas *Chlorella vulgaris* (LAUN 001) pertenece al orden Chlorellales, familia Chlorellaceae (*C. vulgaris*), mientras que la cepa *Scenedesmus acutus* (LAUN 002) pertenece al orden Chlorellales, familia Scenedesmaceae.

3.2.3 Condiciones de cultivo y escalamiento.

Las microalgas fueron cultivadas en diferentes ambientes y, por ello, las condiciones variaron ligeramente. A continuación se describen las condiciones de cada uno de los diferentes laboratorios.

- *Medios de cultivo*

El cultivo y producción de las dos microalgas se llevó a cabo usando dos medios de cultivo diferente. El medio basal Bold (BBM) fue utilizado a nivel laboratorio y en la parte inicial de los cultivos masivos en la Estación La Terraza en Villavicencio. Para preparar un litro de medio BBM, a 850 mL de agua destilada se debe añadir, en orden, los volúmenes de las soluciones patrón (SP) indicados en la **Tabla 3-2**~~Error! No se encuentra el origen de la referencia.~~ preparadas a las concentraciones señaladas en la misma Tabla. Luego de añadir todas las soluciones patrón, se debe completar a volumen (1000 mL). Las soluciones pueden ser guardadas sin esterilizar a 4°C. Para la solución patrón de metales traza (SP-7) se debe disolver las sales metálicas mediante la esterilización previa. Esta solución no debe guardarse en recipientes de vidrio, sino en recipientes plásticos, preferiblemente de teflón o policarbonato, para evitar adsorción de metales a las paredes del recipiente.

El pH del medio BBM preparado según las anteriores recomendaciones debe estar alrededor de 6,4 a 6,8 y tener una conductividad de 1,4 mS/cm; se debe ajustar el pH a 6.6 con NaOH o HCl y esterilizar por autoclave a 121 °C (30 psia) por 30 minutos. Para medios BBM sólidos (*slants*), se debe añadir 15 g/L de agar bacteriológico (p.ej. Oxoid L11) al medio BBM antes de esterilizar. Debido a las limitaciones económicas del proyecto, en los cultivos subsiguientes en la Estación “La Terraza” se decidió utilizar un medio preparado a partir del fertilizante líquido FERTITEC MK 10-30-10 ® (TECNOQUÍMICAS S.A.), cuyos resultados fueron muy similares a los del medio BBM,

pero a una fracción del costo. Para preparar un litro de medio Fertitec, simplemente se debe agregar 0,5 mL de fertilizante líquido marca Fertitec® MK por litro de solución. Debido a que el pH de Fertitec ® es 6,5, no se realizó ajuste adicional del pH. La composición de Fertitec® se presenta en la **Tabla 3-2**

Tabla 3-2: Composición química de los medios de cultivo BBM y FERTITEC ®

BBM				FERTITEC 10-30-10	
Solución Patrón	Vol. (mL)	Componente	Concentración (g/L)	Componente	Concentración (g/L)
SP-1	10,0	NaNO ₃	25,00	Nitrógeno total	100
SP-2	10,0	MgSO ₄ ·7H ₂ O	7,50	Nitrógeno amoniacal	68,8
SP-3	10,0	NaCl	2,50	Nitrógeno ureico	31,2
SP-4	10,0	K ₂ HPO ₄	7,50	Fosfato asimilable (P ₂ O ₅)	300
SP-5	10,0	KH ₂ PO ₄	17,50	Potasio (K ₂ O)	100
SP-6	10,0	CaCl ₂ ·2H ₂ O	2,50	Calcio (CaO)	0,15
SP-7	1,0	Solución de metales traza		Magnesio (MgO)	0,15
		ZnSO ₄ ·7H ₂ O	8,82	Azufre total	1,17
		MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,44	Boro	0,3
		MbO ₃	0,71	Cobalto	0,03
		CuSO ₄ ·5H ₂ O	1,57	Cobre	0,15
		Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,49	Hierro	0,65
SP-8	1,0	Solución de boro		Manganeso	0,32
		H ₃ BO ₃	11,42	Zinc	0,65
SP-9	1,0	Solución EDTA alcalina		pH	6,5
		EDTA	50,00	Densidad	1,36
		KOH	31,00		
SP-10	1,0	Solución ácida de hierro			
		FeSO ₄ ·7H ₂ O	4,98		
		H ₂ SO ₄ (98%)	1,0 mL/L		

- *Cultivo realizado en el laboratorio de cultivo de algas del Departamento de biología*

Para cada experimento, las cepas fueron activadas en cajas de Petri con agar BBM. Luego de una semana de crecimiento, cuando las dos cepas aún se encontraban en la fase exponencial de crecimiento, se tomó un asa microbiológica con punta en aro y se raspó la caja de Petri; las células tomadas en cada asada fueron sembradas en una

botella plana de vidrio de 4,2 cm de espesor, 8,9 cm de ancho y capacidad de 375 mL, con un volumen de 200 mL de medio de cultivo BBM estéril. Después de una semana, los 200 mL de cada botella con microalga en crecimiento exponencial fueron usados como inóculo para el cultivo en Erlenmeyer de vidrio con dos litros de medio BBM estéril (así, el inóculo representa el 10% del volumen del nuevo cultivo). La Figura 3-2 presenta el cultivo en recipientes de 2 litros de medio de cultivo con *C. vulgaris*

Las condiciones de cultivo fueron: fotoperiodo de 16 horas luz y 8 oscuridad; iluminación artificial con una intensidad lumínica de 4500 Lux, proporcionada mediante el uso de lámparas fluorescentes Sylvania Daylight F48T12/D 39W. La temperatura fue de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Se empleó un sistema de aireación compuesto por un compresor, filtros de aire de PTFE de 0,22 micrómetros y conductos plásticos hasta cada botella; la aireación tuvo como fin dar agitación al medio de cultivo y proporcionar el CO_2 requerido por las microalgas para su proceso fotosintético; el flujo, desafortunadamente, no fue determinado. El medio BBM fue esterilizado en el autoclave de marca ALL-AMERICA (Manitowoc, WI) a 121°C , (30 psia) por 30 minutos.



Figura 3-2: Sistema de cultivo de microalgas – Laboratorio de cultivo de algas. Departamento de Biología – Universidad Nacional de Colombia

La medición del crecimiento de cada especie de alga se realizó diariamente a una hora determinada y en cada uno de los volúmenes preparados. Para esta medición se usó un

microscopio LEICA con accesorios ópticos (micrómetro ocular y de platina) y una cámara de Neubauer. El volumen requerido para el conteo fue de 0.05 mL (1 gota de la muestra).

- *Cultivo realizado en la Estación de la Terraza – Villavicencio*

La Estación Piscícola “La Terraza”, adscrita a la Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia de la Universidad Nacional de Colombia, se encuentra ubicada a 480 m.s.n.m. en la ciudad de Villavicencio, Meta. Para producir biomasa de microalgas que sirviese de alimento a peces ornamentales [121]. Allí se diseñó y se construyó una infraestructura de fotobiorreactores que se aprovechó para el desarrollo del presente proyecto

El escalamiento del cultivo de microalgas en “La Terraza” se realizó en dos fases, cada una de una semana. Del LAUN 117 A, se llevaron a la estación, cultivos de tres litros de cada microalga en medio BBM. En La Terraza se preparó nuevo medio de cultivo usando agua de río transportada por el acueducto de la estación, prefiltrada con una resina de 10 μm y esterilizada por filtración usando filtros de polipropileno de 1, 4 y 0,22 μm . Los seis recipientes de cultivo usados en esta etapa, presentados en la **Figura 3-4**, son de polietileno con capacidad individual de 20 litros, para un volumen total de 120 litros. Las condiciones de cultivo fueron semejantes a las empleadas en LAUN 117 A.

La temperatura fue de $18^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, controlada por el sistema de aire acondicionado que se aprecia en la **Figura 3-3**~~Error! No se encuentra el origen de la referencia.~~. Se empleó un sistema de aireación compuesto por un soplador, que impulsaba aire a través de tres botellas con una solución de hipoclorito de sodio; el aire esterilizado fue entonces conducido por tubería de PVC y plástica hasta cada recipiente. Con respecto al medio de cultivo, inicialmente se hizo un cultivo de *Chlorella* con medio BBM; sin embargo, los cultivos posteriores (un cultivo para *Scenedesmus* y dos cultivos para *Chlorella*) se realizaron usando medio Fertitec.

Debido a la escala (120 L), el medio de cultivo no fue esterilizado en autoclave; los recipientes fueron lavados con una solución de hipoclorito de sodio (5%) y agua de río filtrada a 0.22 μm . Luego, se cargaron con los 15 L de agua y se agregaron las soluciones patrón (SP) de la misma manera en que se realizaron los cultivos a menor escala. Finalmente, se ajustó a volumen y pH y se inoculó cada recipiente con medio litro del caldo de cultivo en medio BBM traído desde el LAUN.

La segunda fase se desarrolló en tres tanques de forma cónica truncada de 0,5 m de altura y un diámetro superior de 1,65 m con capacidad de 1000 litros. Estos fueron lavados previamente y llenados cada uno con 500 L de agua y medio Fertitech. Dos recipientes de 20 litros fueron usados como inóculo para cada tanque. El cultivo recibió iluminación natural (12:12 L:O). La aireación de los tanques se realizó mediante aire filtrado impulsado por un soplador a través de una red de tubería de PVC de 1/2 pulgada y distribuido en los tanques mediante una flauta en PVC en la parte inferior. La temperatura promedio del lugar fue de $30^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$. La **Figura 3-4** presenta el sistema de cultivo de la segunda fase en la Estación La Terraza en Villavicencio.



Figura 3-3: Cultivo de la primera fase, estación La Terraza – Villavicencio. Izquierda: sistema de aireación y control de temperatura. Derecha: Recipientes de cultivo de 20 L y sistema de iluminación.



Figura 3-4: Cultivo de la segunda fase, estación La Terraza – Villavicencio.

No se realizó el seguimiento del crecimiento celular, pues solo se realizaban viajes de un solo día, cada viernes del primer semestre del año 2011 para inocular los envases de 20 litros o los de 1 m³ y recoger la biomasa que crecía durante la semana, por ello no fue posible tomar muestras diarias durante el proceso de cultivo en Villavicencio.

- *Cultivo realizado en el Laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia.*

Para solucionar los inconvenientes ocasionados por un daño del acueducto de la Estación de “La Terraza” en Villavicencio debido a una creciente del río, se elaboró una cabina de cultivo de microalgas de bajo costo con la colaboración de los Ingenieros Luis Miguel Serrano, Daniel Ramírez, Marisol Herrera y Jhonnatan Fredy Gómez, quienes se encontraban realizando sus respectivas tesis de Maestría y Pregrado y también requerían del cultivo masivo de microalgas. Dicha cabina, implementada en el Laboratorio de Bioquímica del LIQ, se presenta en la **Figura 3-5**.

Esta cabina se encuentra conformada por una cabina externa de acrílico con dimensiones de 48 x 50 x 51 cm, sin fondo; la parte frontal tiene una compuerta de 20 x 20 cm, a esta cabina se adaptó un juego de 8 lámparas fluorescentes Sylvania Daylight F48T12/D 39W (3 a cada lado y dos en la parte posterior), cada una con su interruptor, un par de ventiladores, para forzar aire externo hacia la cabina e impedir la elevación de la temperatura más allá de los 25 °C, y espejos para optimizar la iluminación sobre el medio de cultivo. Dentro de la cabina acrílica se colocó una cabina interna de vidrio, en donde se realiza propiamente el cultivo y cuya función era aislar térmicamente la cabina interna del calor generado por los balastos y las lámparas, impidiendo así que altas temperaturas afectasen el cultivo de la microalga.

Este sistema de cultivo se llevó a cabo durante el primer semestre del año 2012. Se realizó en cuatro botellas de vidrio de cuatro litros cada una y se usó medio BBM (**Tabla 3-2**); cada botella fue aireada por burbujeo, mediante un tubo de vidrio, con aire de la planta piloto del LIQ que pasa por un filtro de 0,22 micras. Las condiciones de cultivo se ajustaron para emular el cultivo realizado en el LAUN; sin embargo, para una mayor productividad, se usó un fotoperiodo de 24:0 horas de luz: oscuridad (luz permanente). En este sistema de cultivo tampoco se realizó seguimiento diario del crecimiento de la biomasa, solamente se registro el peso final de la biomasa seca obtenida.

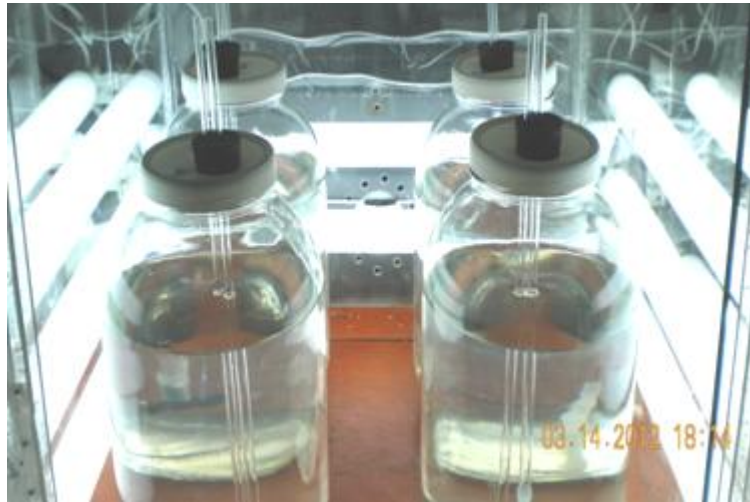


Figura 3-5: Cabina de cultivo de microalgas. Laboratorio de Bioquímica - Departamento de Ingeniería Química y Ambiental UN.

3.2.4 Recuperación de la biomasa

Tanto en el LAUN, como en el LIQ, al final del periodo de cultivo de la biomasa, el caldo se sirvió en tubos plásticos de fondo cónico de 50 mL con un volumen máximo de 45 mL y se separó con ayuda de una centrífuga *Hettich Zentrifugen ROTOFIX 32* a una velocidad de 4000 rpm por un tiempo de 10 a 15 minutos. La biomasa recuperada fue lavada una vez con agua desionizada y separada nuevamente por centrifugación. La biomasa, con un porcentaje de humedad de 97%, fue colocada en cajas de Petri de vidrio y secada a presión atmosférica (560 mm Hg) a una temperatura de 60 °C en los hornos del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental hasta una humedad del 3%. La determinación de la humedad de la biomasa se realizó con una balanza de humedad marca *Sartorius MA 35* del Laboratorio de Lubricantes del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. La biomasa seca fue macerada manualmente con un mortero de cerámica y separada mediante un tamiz Tyler malla 32 (tamaño promedio de partícula de 0,05 cm). La biomasa que pasó tamiz malla 32 se usó en la inmovilización. Es necesario aclarar que esta biomasa bajo este procedimiento ya no se encuentra viva, por lo tanto el proceso evaluado de la **BIOADSORCIÓN**.

La biomasa cultivada en Villavicencio, se dejó decantar por un día para lo cual se pidió el favor a los estudiantes de Zootecnia que se encontraban realizando sus prácticas en el

año 2011, de apagar la bomba de suministro de aire a los tanques de 1 m³ los días jueves, de tal forma que los viernes, la mayoría de la biomasa se encontrara decantada en los tanques. Se extrajo el sobrenadante mediante succión y se almacenaban los fondos con alga concentrada en envases plásticos de 20 litros de agua cristal. Se realizaba el viaje a Bogotá y los envases se guardaban en el Laboratorio 117A por uno o dos días para una nueva decantación y poder retirar mayor cantidad de agua mediante succión. Los fondos de esos envases fueron tratados mediante centrifugación, lavado, secado, macerado y tamizado de la misma forma como se procesaron los cultivos realizados en los Laboratorios de Biología e Ingeniería Química y Ambiental.

3.3 Inmovilización de microalgas y caracterización de las esferas obtenidas

3.3.2 Inmovilización de microalgas [122] [123]

La inmovilización de las microalgas se realizará mediante **encapsulación** y esta se lleva a cabo de dos formas en base al procedimiento descrito por Cheng y Houg [122] y la modificación realizada por Pramanik y Khan [123].

- *Inmovilización de microalgas en alcohol polivinílico fosforilado*

Los reactivos requeridos para este procedimiento son:

- Alcohol polivinílico PVA Airvolt 107 (98,99% hidrolizable con un peso molecular promedio de 23000 - 50000)
- Solución saturada de ácido fosfórico H₃BO₃ (solubilidad: 5,04 g/100 ml a 20 °C [124]). Esta solución se preparó adicionando 7,56 gramos de ácido bórico de grado analítico, marca *Panreac* a 150 ml de agua desionizada en equipo de desionización marca *Millipore*, modelo *Milli-Q element, Elix 10* del Laboratorio de Bioquímica del Departamento de ingeniería Química y Ambiental. La mezcla se calentó hasta una temperatura de 50 °C y se agitó de manera continua para una rápida disolución del ácido bórico con ayuda de planchas de calefacción y agitación marca *VELP Scientifica* o *Thermo Scientific*.
- Solución de ortofosfato de sodio 1M NaH₂PO₄. Grado Analítico, marca *Merck*. Se preparó adicionando 30 gramos de NaH₂PO₄ a 250 ml de agua desionizada.
- Microalga en polvo con una humedad de 3% y tamaño estimado de partícula: 0,05 cm.

Se disolvieron dos concentraciones diferentes de alcohol polivinílico (18,4% p/p y 20,8% p/p) en 60 ml de agua a una temperatura cercana a ebullición. En 21 ml se redisolvió 3,3 gramos de microalga (*C. vulgaris* o *S. acutus*) a una temperatura de 30 °C. La solución de polímero translúcida se dejó enfriar a 30°C y se mezcló con la solución de microalga disuelta hasta obtener una dispersión homogénea. La concentración final de PVA y microalga es 15% a 17% y 3,3% p/p respectivamente. Las dos concentraciones de polímero se encuentra en el intervalo recomendado por Chen y Houg [122] y fueron preparadas para comparar cual formulación de polímero es apropiada para el trabajo de inmovilización, mientras que la concentración de la microalga fue adoptada en el intervalo usado en los estudios de Pramanik [123] [125].

Se alimentó la solución de monómero – alga gota por gota a una altura entre 15 y 20 cm respecto a la superficie de la solución saturada de ácido bórico contenida en tres o cuatro vasos de precipitados con capacidad de 200 ml. Esta alimentación se realizó con ayuda de una bomba peristáltica de bajo flujo marca *Watson Marlow 101U/R* y una manguera de silicona de diámetro externo de 5 mm con espesor de pared de 1,5 mm. A esta manguera se incorporó una aguja de jeringa de 10 ml para reducir el tamaño de la gota. La velocidad de alimentación era 5 gotas por minuto por cada vaso de precipitado para evitar aglomeración de las perlas de polímero durante la formación de las esferas en el medio ácido y cada recipiente permaneció con agitación magnética a una velocidad aproximada de 600 a 700 rpm durante el proceso de inmovilización. El tiempo de polimerización e inmovilización fue de 2 horas.

Luego, las esferas fueron recolectadas y lavadas rápidamente para remover el ácido bórico residual. Las esferas fueron transferidas a la solución 2 M de ortofosfato de sodio por un tiempo de 2 horas a temperatura ambiente en plancha con agitación magnética. El pH inicial de la solución de ortofosfato de sodio fue de 5,0. Las esferas fosforiladas se separaron por filtración, se lavaron con abundante agua, se dejaron al ambiente por un día para eliminar parte de su humedad y se almacenaron en un envase plástico dentro de la nevera del laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Este mismo proceso se realizó con solución de monómero sin alga para poder evaluar la remoción de cromo por parte del polímero (blancos de los experimentos de

remoción de cromo) La **Figura 3-6** presenta el montaje de inmovilización para la obtención de las esferas de microalga inmovilizada en alcohol polivinílico.



Figura 3-6: Proceso de inmovilización de las microalgas en alcohol polivinílico en solución saturada de ácido bórico.

- *Inmovilización de microalgas en alcohol polivinílico y alginato de calcio*

Además de los reactivos usados en el procedimiento anterior, se requieren los siguientes:

- Alcohol polivinílico PVA - 105 (98,99% hidrolizable, viscosidad: 5,2 a 6,0 cps y se disuelve en un intervalo de pH entre 5 y 7. Se uso este polímero a causa del término de PVA airvolt 107
- Alginato de sodio. Grado analítico, marca Carlo Erba
- Solución saturada de ácido bórico H_3BO_3 que contiene 2 % p/v de cloruro de calcio $CaCl_2$ anhidro. Esta solución reemplaza a la solución saturada de ácido bórico de la metodología anterior, mediante la adición de 7,56 gramos de ácido bórico de grado analítico, marca *Panreac* y 3 gramos de $CaCl_2$ anhidro a 150 ml de la solución saturada de ácido bórico. El cloruro de calcio $CaCl_2$ es de grado analítico marca Merck.

La inmovilización de la microalga en alcohol polivinílico con alginato de sodio se realiza de forma similar a la inmovilización realizada solo en alcohol polivinílico. Las variaciones, son la inclusión del 1% p/p de alginato de sodio en la etapa de disolución del alcohol

polivinílico, la formación de las esferas se llevó a cabo en solución saturada de ácido bórico con 2% de cloruro de calcio CaCl_2 y las esferas formadas permanecieron un día en solución de ácido bórico – cloruro de sodio. La fosforilación se llevó a cabo en tres horas como lo recomienda Pramanik [123] sin embargo este proceso no solo fortalecerá al polímero, también destruirá el alginato de calcio y le proporcionará mayor porosidad al polímero según Chen y Houg [122].

3.3.3 Caracterización de las esferas de alcohol polivinílico

- *Forma y tamaño de las esferas bioadsorbentes*

La caracterización del diámetro de las esferas resultantes se llevó a cabo tomando fotografías de 20 a 25 esferas y utilizando el software de análisis de imágenes ImageJ disponible libremente en Internet (www.rsbweb.nih.gov/ij/) para determinar el diámetro de cada una, lo que permitirá tener una distribución de diámetros.

- *Resistencia mecánica de las esferas bioadsorbentes*

La prueba de resistencia mecánica que se realizó en las esferas, se denomina “Esfuerzo a la compresión”. Se tomó como base el procedimiento descrito Lennen [126], la norma D 695 - 08 [127] y la metodología de Chan et al [128]. Se utilizó el Texturómetro TA XT plus, disponible en el Laboratorio de Evaluación de alimentos del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional. El protocolo para el test de compresión es:

- Medir el diámetro de cada esfera seca (tiempo de deshidratación 1 día a 30°C) y húmeda.
- Diez esferas deshidratadas se sometieron a compresión hasta el 45 al 50% de su diámetro original con un cilindro de 25 mm, una velocidad de 1,8 mm/min y al llegar a la máxima distancia de compresión, el cilindro se mantuvo allí por tres segundos y retornó a la distancia inicial. La prueba se realizó a la temperatura de 17°C.

- Se colocaron diez esferas en agua hasta su expansión máxima (máxima hidratación), determinada mediante la medición del diámetro con ayuda de un calibrador, a través de tiempo hasta que este no aumentó más. Cada esfera fue extraída del agua en el momento de la compresión y se realizó el mismo procedimiento para las esferas secas. Las esferas secas y húmedas contenían 3,3% de alga inmovilizada.
- Se determinó la curva de Esfuerzo vs. Deformación para la determinación del Módulo de Young, esfuerzo último de compresión y ductibilidad. El procedimiento de la obtención de esta gráfica se explica en el Capítulo de Resultados.
 - *Determinación de la estructura del alcohol polivinílico con microalga inmovilizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La observación de la porosidad y la estructura interna de las esferas de polímero con y sin microalga, se realizó mediante microscopía de barrido electrónico SEM; para ello, se deshidrataron las esferas colocándolas en cajas Petri y dejándolas en la incubadora del Laboratorio de Bioquímica, a una temperatura de 30 °C por tres semanas. Estas esferas fueron metalizadas para mejorar la resolución de las imágenes. El equipo usado para la microscopía electrónica de barrido es de marca *FEI QUANTA 500*. La metalización, la toma de las fotografías y el manejo del microscopio fueron realizados Hugo Fernando Sánchez del Laboratorio de Microscopía electrónica del edificio de Geociencias – Manuel Ancizar de la Universidad Nacional de Colombia

- *Determinación de la resistencia química de las esferas de alcohol polivinílico*

Se prepararon diferentes soluciones amortiguadoras tal como se presenta en la **Tabla 3-3** y usando agua desionizada obtenida del equipo Milli-Q Element Elix 10 de Millipore. En diferentes cajas petri, se adición 30 ml de cada solución preparada y se adicionaron 2 esferas de polímero con alga. El diámetro de estas fue medido con calibrador en intervalos de 10 minutos por dos horas, luego cada hora por ocho horas y luego cada cuatro horas por dos días.

Tabla 3-3: Formulación de las soluciones amortiguadoras.

Compuesto A	Compuesto B	Volumen solución stock A ml	Volumen solución stock B ml	Concentración solución stock A	Concentración solución stock B	pH
Acido clorhídrico HCl	Cloruro de potasio KCl	50	0,5	0,2 M (1,97 ml HCL 37% p/v en 100 ml agua)	0,2 M (1,491 g KCl en 100 ml agua)	3,5
Ácido Acético CH ₃ COOH	Acetato de sodio CH ₃ COONa	82	18	0,2 M (1,15 ml de A en 100 ml de agua)	0,2 M (2,72 g de B en 100 ml agua)	4,0
		29,6	70,4			5,0
Fosfato monosódico NaH ₂ PO ₄	Fosfato disódico Na ₂ HPO ₄	87,8	12,3	0,2 M (2,76 g de A en 100 ml agua)	0,2 M (5,37 g de B en 100 ml agua)	6,0
		39,4	61,6			7,0
Ácido cítrico C ₆ H ₈ O ₇	Fosfato disódico Na ₂ HPO ₄	67,8	32,2	0,2 M (3,84 g de A en 100 ml de agua)	0,2 M (2,84 g de B en 100 ml agua)	3,5
		60,45	39,55			4,0
		51,0	49,0			4,5
		46,2	53,8			5,0
		44,1	55,9			5,5

3.4 Determinación de los parámetros influyentes en la remoción de cromo por microalgas

3.4.2 Análisis estadístico

La **Figura 3-7** presenta los seis diseños experimentales de superficie de respuesta realizados para evaluar la remoción de cromo bajo el efecto de varios factores para dos diferentes tipos de agua (residual y sintética), dos diferentes especies de microalga (*C. vulgaris* y *S. acutus*) y diferentes estados de cada una de ellas (libre e inmovilizada). La selección del diseño experimental se realizó bajo el criterio de la menor de cantidad de experimentos necesarios para obtener resultados estadísticamente confiables. La importancia de los factores seleccionados se determinó mediante análisis de varianza y la comparación entre la cantidad de cromo removida por ambas microalgas se realizó mediante prueba T de Student.

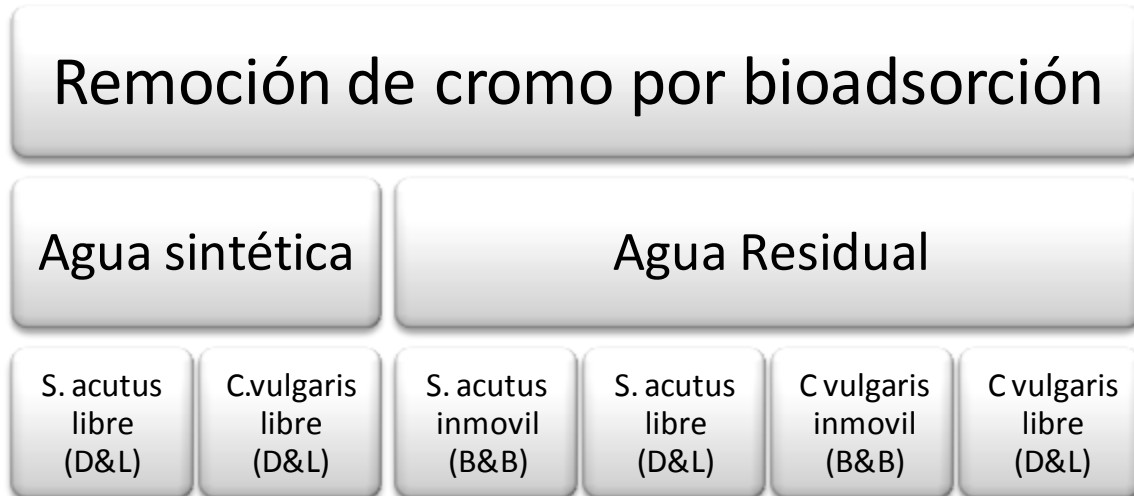


Figura 3-7: Diseño experimental por cada tipo de agua, tipo de alga y su estado

Las siglas D&L y B&B en la **Figura 3-7** hacen referencia a los diseños experimentales seleccionados y corresponden al diseño de Draper y Lin y Box Behnken, respectivamente. Dentro de cada diseño experimental se escogieron cuatro factores o variables de evaluación: pH, temperatura concentración de cromo inicial y concentración de alga.

- **Diseño experimental de Draper – Lin rotatable:** Por cada tipo de agua y cada especie de microalga libre se evaluaron las cuatro variables mencionadas anteriormente con el fin de observar por completo el efecto de estas en el proceso de remoción de cromo. Dentro del diseño experimental de Draper & Lin rotatable se evaluaron 16 unidades experimentales con seis réplicas en el punto central, con nivel de confianza del 95%, F crítico de 3,53; grados de libertad del modelo igual a 14 y grados de libertad del error igual a 7. Los niveles evaluados se codifican en la **Tabla 3-4** y los experimentos realizados se describen en la **Tabla 3-5**.
- **Diseño experimental de Box – Behnken:** Teniendo en cuenta los resultados obtenidos dentro del diseño experimental de Draper & Lin, se eliminó el factor que no presentase significancia estadística y llevó a cabo este diseño experimental para ambas especies de algas inmovilizadas y agua residual. Las variables consideradas fueron, pH, concentración de cromo inicial y concentración de microalga (como se explicará en la **sección 4.4.3**). La temperatura de proceso

para este diseño experimental fue 25 °C. Se evaluaron 14 unidades experimentales y seis réplicas en el punto central, con un nivel de confianza del 95%, F crítico de 3,02; grados de libertad del modelo 9 y grados de libertad del error 10. Los niveles evaluados se codifican en la **Tabla 3-4** y los experimentos realizados se describen en la **Tabla 3-5**

La distribución de los niveles, la generación de la superficie de respuesta y el análisis de varianza, se realizó mediante el Software Statgraphics Centurion XV® (StatPoint Technologies, Warrenton, VA, USA) empleando un nivel de significancia del 95%.

Tabla 3-4: Factores y niveles para el diseño experimental de Draper – Lin y Box Behnken para agua sintética y agua residual con alga libre e inmovilizada²

Factor	Código variable	Unidad	Niveles				
			-2	-1	0	1	2
Temperatura	X ₁	°C	23,3	25	27,5	30	31,3
pH	X ₂	Unidad	3,6	4,0	4,5	5,0	5,3
Concentración de alga	X ₃	g/L	0,6	1,0	1,5	2,0	2,3
Concentración cromo (agua sintética)	X _{4s}	mg/L	58,0	70,0	100,0	130,0	153,0
Concentración cromo (agua residual)	X _{4r}	mg/L	11,3	15	20	25	28,3

Tabla 3-5: Distribución de las unidades experimentales para el diseño de Draper – Lin y Box Behnken para remoción de cromo de agua sintética y residual con alga libre e inmovilizada.

Diseño de Draper & Lin					Diseño de Box Benken			
UE	Factor				UE	Factor		
	X ₁	X ₂	X ₃	X _{4r} X _{4s}		X ₂	X ₃	X _{4s}
1	-1	-1	+1	+1	1	+1	+1	-1
2	0	0	-2	0	2	0	-2	0
3	0	0	0	0	3	0	0	0
4	0	+2	0	0	4	0	0	+2
5	+1	+1	+1	+1	5	-1	+1	-1
6	+1	-1	-1	-1	6	+1	+1	+1
7	0	0	0	+2	7	0	0	0
8	0	0	0	0	8	0	0	-2
9	-1	+1	+1	-1	9	+1	-1	-1
10	-2	0	0	0	10	-1	+1	+1

² X_{4s} y X_{4r} es la variable concentración inicial de cromo en agua sintética y agua residual respectivamente.

11	0	-2	0	0	11	0	0	0
12	0	0	0	0	12	0	0	0
13	0	0	0	0	13	0	+2	0
14	+1	-1	+1	-1	14	0	0	0
15	+2	0	0	0	15	+1	-1	+1
16	0	0	+2	0	16	0	0	0
17	0	0	0	0	17	-1	-1	+1
18	-1	+1	-1	-1	18	-2	0	0
19	0	0	0	0	19	+2	0	0
20	+1	+1	-1	+1	20	-1	-1	-1
21	0	0	0	-2				
22	-1	-1	-1	+1				

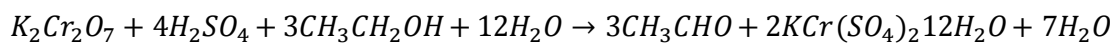
3.4.3 Preparación de agua sintética y del agua sintética

- *Agua sintética*

La sal de cromo utilizada debía ser semejante a la utilizada en los procesos de curtido de pieles donde el cromo se encuentra en forma trivalente (no hexavalente). Se preparó una solución concentrada de alumbre de potasio dodecahidratado $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ mediante la reducción de cromo hexavalente presente en dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ en ácido sulfúrico H_2SO_4 y etanol CH_3CH_2OH como agente reductor. La reacción sigue la

Ecuación 3-1

Ecuación 3-1



En frasco *Schott* tapa azul de 600 ml, se preparó una solución de dicromato de potasio anhidro $K_2Cr_2O_7$, adicionando 7,12 g del dicromato en 50 mL de agua desionizada por el equipo MilliQ de Millipore, se adicionó 10,3 mL de ácido sulfúrico H_2SO_4 de grado analítico ISO marca *Scharlau* hasta que se produjo un cambio de color amarillo a rojo y se adiciono adicionó 7 mL de etanol CH_3CH_2OH al 96% v/v, hasta que la solución se tornó azul oscuro. Luego se dejo enfriar pues la solución es exotérmica. La concentración final de cromo total en la solución es de 2500 ppm y fue verificado por espectrometría acorde a el método estándar 3110 de APHA, AWWA y WEF [118].

Para determinar que la reducción de cromo hexavalente a trivalente fue efectiva, se evaluó la concentración de cromo hexavalente por el método colorimétrico expuesto en la **sección 3.1.3** [120] [82]. Luego de preparada la solución sintética y de comprobar que no hay concentración de cromo hexavalente en la solución, se realizó la precipitación y ajuste del pH hasta un valor máximo de 5,5; con hidróxido de sodio en solución seis molar para la variación de pH desde 1,0 (pH inicial de la solución sintética) hasta un valor de pH de 5,2 y luego se usó una solución de hidróxido de sodio 0,1 molar para la variación del valor de pH de 5,2, hasta 5,5.

Este proceso tomó entre 4 y 6 días hasta que el valor de pH y el volumen de sólidos precipitados de hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ permanecieron constantes. El volumen de sólidos se determinó mediante el área transversal del frasco Schott que se supone constante y la altura del mismo envase que varía al precipitar el hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Luego, se realizó la centrifugación de la solución para separar el precipitado del sobrenadante mediante la centrífuga marca *Hettich Zentrifugen ROTOFIX 32* del Laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental a una velocidad de 4000 rpm por 10 minutos y luego se realizó la filtración con membrana de 0,22 micras. La concentración del sobrenadante se determinó por el espectrómetro de adsorción atómica del Laboratorio de Instrumental del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la forma en que se señaló en la Sección 3.1.3 [118] [119].

- *Agua residual*

Se tomó un volumen de 500 ml de agua residual del proceso de curtido que se mantuvo refrigerada a 10 °C en la nevera del laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, se realizó la precipitación, la adecuación de pH, la separación del sólido y la determinación de la concentración de cromo trivalente de la misma forma que para agua sintética.

3.4.4 Ensayos de remoción por bioadsorción

Los ensayos de optimización de parámetros para la bioadsorción de cromo se llevaron a cabo en erlenmeyers de 100 ml con un volumen de 30 ml de solución cada uno, por un

tiempo de 24 horas y con una agitación de 120 rpm orbital mediante el uso del el shaker marca *Heidolph*, referencia Unimax 1010 / 5K con incubadora del laboratorio de Bioquímica (primer piso) del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. El ajuste de los diferentes niveles de los factores se realizó según las siguientes consideraciones.

- **Temperatura:** Se usó el equipo de agitación con control de temperatura y agitación externa marca *Heidolph* Unimax 1010/ 5K del Laboratorio de Bioquímica (primer piso) y el equipo agitación del cuarto del cultivo con temperatura controlada de 30 °C, del Laboratorio de Bioprocesos (segundo piso) del Laboratorio de Ingeniería Química y Ambiental
- **pH:** A pesar del lavado de las microalgas (**sección 3.2.4**), estas pueden conservar trazas de las sales del medio nutritivo que son de carácter básico por lo que las microalgas aumentan el pH de la solución, lo que favorece la precipitación en lugar de la bioadsorción. Para mantener el valor de pH en los valores deseados acorde a la **Tabla 3-4** se uso la solución amortiguadora de ácido cítrico – fosfato disódico ($C_6H_8O_7 - Na_2HPO_4$) preparada tal como se presenta en la **Tabla 3-3**.
- **Concentración de microalga:** Se calculó la cantidad de microalga que debía ser adicionada a la solución de 30 ml en cada erlenmeyer para cumplir con la concentración predefinida en el diseño experimental. El peso de la microalga seca y tamizada se determinó mediante una balanza de cuatro cifras decimales marca *Mettler Toledo*, modelo ab – s/FACT del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. En el caso de los ensayos de remoción de cromo por microalga inmovilizada, se realizó el siguiente calculo

Ecuación 3-2

$$\frac{X \text{ g alga libre}}{L \text{ solución}} * \frac{100 \text{ g solución polímero}}{3,3 \text{ g alga}} * 0,03L \text{ solución} = g \text{ de polímero con alga}$$

Esta concentración no es la misma de alga libre, es aproximada teniendo en cuenta que durante el proceso de inmovilización el alga pudo perder parte de sus pigmentos y organelos internos pues la solución pasó de ser incolora a presentar un color amarillo claro que puede estar asociado a estos compuestos del alga, ya que al observar por el microscopio Marca *Leica* del Laboratorio de Cultivo de Algas no se encontró presencia de alguna estructura celular completa de microalga.

- **Concentración inicial de cromo:** Se calculó la cantidad de cromo que debía ser adicionada a la solución de 30 ml en cada erlenmeyer para cumplir con la concentración predefinida en el diseño experimental. Se determinó la densidad de la solución para averiguar el volumen respectivo a la cantidad necesaria de cromo en solución. La medición de la densidad se realizó en un picnómetro de 10 ml marca Schott y el valor obtenido fue: 1,0416 mg/L a 20 °C. La adición de los diferentes volúmenes a los erlenmeyers, se realizó con pipetas aforadas de 10 ml y micropipetas de 2 a 200 microlitros marca *Gilson*, modelo *Pipetman*.

Además de los ensayos de bioadsorción se realizaron ensayos de blancos de polímero y controles negativos bajo las mismas condiciones empleadas dentro del diseño experimental para evaluar el efecto de la precipitación y la adsorción de cromo por el polímero empleado en la inmovilización de las microalgas.

3.5 Obtención de capacidad de remoción y la cinética de remoción de cromo (III) mediante las microalgas

El objetivo de esta etapa es identificar la cantidad de cromo (III) que logran atrapar *Chlorella vulgaris* y *Scenedesmus acutus* en los valores de pH, temperatura y concentración de alga donde se presentó la mayor remoción según el diseño experimental. Los ensayos se realizaron de acuerdo con los experimentos que se presentan a continuación.

3.5.2 Capacidad de remoción

- Procedimiento
 1. En erlenmeyers de 100 mL, lavados en ácido nítrico 10% v/v, posteriormente lavados con agua desionizada y secados a temperatura de 60 °C en los hornos del Laboratorio de Catálisis del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, se adicionan diferentes volúmenes de solución para obtener concentraciones de cromo en un intervalo amplio como se presenta en la **Tabla 3-6**

Tabla 3-6: Concentración de cromo y volumen de agua sintética y agua residual utilizado en los experimentos de capacidad de bioadsorción.

Agua sintética		Agua residual	
Concentración mg/L	Volumen	Concentración mg/L	Volumen
200,0	9,81	100,4	7,79
154,4	7,85	80,3	6,24
110,2	5,89	60,2	4,68
71,4	3,92	40,2	3,12
32,1	1,96	20,1	1,56
0,0	0	0,0	0

Luego se adicionó la solución amortiguadora de ácido cítrico y fósforo disódico preparado como se presenta en la **Tabla 3-3** hasta completar un volumen de 30 mL y ajustar el valor de pH donde se presenta la mayor remoción según el estudio realizado sobre la importancia de las variables seleccionadas. Se adicionó por cada erlenmeyer 0,0702 g de *C. vulgaris* y 0,045 g de *S. acutus* libres para los ensayos con agua sintética de tal forma que las concentraciones de microalga eran de 2,34 g/L y 1,5 g/L a las cuales se presentaba la mayor remoción de cromo acorde a los experimentos de importancia de variables, respectivamente. La cantidad de microalga libre usada para los ensayos con agua residual fueron 0,0702g de *C. vulgaris* y 0,06g de *S. acutus*. La cantidad de biomasa inmóvil usada para los ensayos con agua residual fue 1,2 g de *C. vulgaris* inmóvil y 1,404 g de *S. acutus* inmóvil.

2. Se colocó cada Erlenmeyer en el equipo de agitación e incubación *Heidolph* del laboratorio de Bioquímica (primer piso) a temperatura ambiente y agitación permanente de 120 rpm por 24 horas.
3. Al final se centrifugó la solución a 4000 rpm por 10 minutos en la centrifuga *Hettich Zentrifugen* ROTOFIX 32 y se filtro con membrana de 0,22 micras. Se realizó digestión de la solución sobrenadante del experimento (sin microalga) acorde al estándar [119] y como se presentó en la **Sección 3.1.3**, se realizó la dilución respectiva y se midió por el espectrometro de los laboratorios de Ingeniería Química y Ambiental [118]. El experimento se desarrolló por duplicado

3.5.3 Cinética de adsorción.

1. La determinación de la cinética se realizó en una serie de Erlenmeyers bajo las mismas condiciones de pH, temperatura, agitación y concentración de alga usadas en los ensayos de determinación de la capacidad de adsorción.
2. Para cada muestra, correspondiente a cada punto en el tiempo, se sacrificó un Erlenmeyer, de manera que no se alterase la concentración de microalga o de material bioadsorbente en solución durante el tiempo total del experimento (1200 minutos = 20 horas).
3. La concentración inicial de cromo para el ensayo cinético fue de 50 mg/L.
4. La separación entre el líquido y la microalga o el material bioadsorbente y la posterior medición del cromo en solución se realizó de la misma forma que en el procedimiento planteado para la determinación de la capacidad de adsorción. El experimento se realizó sin réplica.

4. Análisis y Resultados

4.1 Visitas a las curtiembres y caracterización del agua residual del proceso de curtido

Se realizó la visita a tres sectores de curtiembres en Bogotá y la Sabana de Bogotá. La visita se realizó con el fin de conocer de forma directa los procesos y actividades que se llevan a cabo dentro de una curtiembre, la gestión de los residuos sólidos, líquidos y gaseosos generados durante el procesamiento de las pieles y poder obtener una muestra de agua con la cual se realizó los experimentos de bioadsorción.

4.1.2 Visitas a las curtiembres.

- *Visita a la curtiembre Colombo Italiana en Villapinzón*

La visita se realizó en el mes de abril de 2010 en compañía de la Ingeniera Diana Marcela Fúquene quien se encontraba realizando en esta curtiembre, la tesis de maestría en Ingeniería Ambiental, titulada: “Recirculación de baños de pelambre en la industria de curtido”, dirigida por el Ingeniero Leonardo Calle. La información presentada a continuación fue conseguida durante la visita realizada a la curtiembre y mediante la entrevista a la ingeniera Fúquene.

- Características generales de la empresa:

Colombo italiana de Curtido Ltda. (Italcur), produce cuero para calzado, marroquinería y tapicería de muebles, automóviles y otros medios de transporte, atendiendo el mercado de Colombia, Ecuador, Venezuela y otros países de Latinoamérica. [129]. Esta empresa fue creada en el año 1974 por el señor José Manuel Gil Torres y se encuentra ubicada en la finca “*El Recuerdo*”, vereda *San Pedro* en el municipio de *Villa Pinzón*. La empresa cuenta 30.000 metros cuadrados de instalaciones adecuadas para llevar a cabo el proceso de curtido, laboratorio de control de calidad e investigación, plantas de tratamiento de aguas residuales y de residuos sólidos.

- Proceso de Curtido de pieles

La curtiembre procesa 3500 pieles por mes en promedio, cada una con un peso medio de 25 kg. Las pieles son remojadas en un bombo o tambor por un tiempo de 12 a 24 horas dependiendo si son pieles frescas o saladas. Para ambos tipos de piel, se adiciona bactericidas, fungicidas y desinfectantes como el hipoclorito de sodio [130]. Luego, las pieles pasan a otro bombo para el proceso de pelambre y encalado, por otras 12 a 24 horas. Las pieles pasan por la división y los residuos obtenidos son enviados a la empresa Carnazas de Colombia S. A., Carnacol S.A. Las pieles son desencaladas con bisulfito de sodio, sulfato de amonio y materiales sintéticos. Al final del proceso de Ribera, las pieles han disminuido su peso a 10 kg cada una [130].

El proceso de curtido de estas pieles se realiza en bombos diferentes a la etapa de ribera. El pH se ajusta a un valor entre 2 y 3 con ácido sulfúrico (piquelado) y se adiciona sulfato básico de cromo con un 33% de basicidad para que reaccione con los grupos funcionales del colágeno; este proceso dura entre 12 y 24 horas. Pasado este tiempo, se realiza una prueba de superficie [130] que determina si la piel completó su curtido. Esta prueba consiste en recortar un pedazo de piel durante el proceso de curtido y determinar su área, luego poner el trozo en agua a ebullición por unos minutos, extraerlo y medirle nuevamente el área. Si esta se mantiene, el proceso de curtido ha terminado; de lo contrario, necesita más tiempo de curtido hasta un máximo de 24 horas. La **Figura 4-1** presenta la sección de curtido de la planta.

Luego del curtido, las piezas de cuero se neutralizan, se escurren, se rebajan (estos dos últimos en maquinaria especializada) y se recurten con sales de cromo y agentes sintéticos por algunas horas. Los cueros recurtidos se dejan reposar y pasan por la etapa de acabado donde se realiza el teñido y engrasado. Finalmente, se dejan secar al ambiente, colgando los cueros en un sistema de ganchos rotatorios y llevandolos por toda el área de acabado a una baja velocidad para que el aire choque con ellos de forma suave pero que acelere el proceso de secado [130].



Figura 4-1: Bombos del proceso de piquelado y curtido de la empresa ITALCUR LTDA.

- *Gestión de residuos*

La empresa elaboró un plan de manejo de los residuos generados en cada proceso y operación de la curtiembre. Con ello, la empresa cumple la normatividad, es reconocida por su responsabilidad ambiental y sus productos pueden exportarse para competir en el mercado internacional bajo los estándares de calidad exigidos. El sistema de gestión de residuos implementado se menciona a continuación.

- *Gestión de vertidos líquidos*

La empresa cuenta con una planta de tratamiento de aguas, consistente en tanques de recolección del agua residual por cada etapa y tanques de reacción, floculación y precipitación. Los efluentes de la etapa de ribera, recurtido y acabado son enviados a la

primera etapa de floculadores; el sobrenadante se lleva a la segunda etapa de floculadores y luego a los filtros granulares. Los sólidos obtenidos en ambas etapas de tratamiento se separan de forma manual o con ayuda de un filtro prensa. El agua tratada es llevada a un tanque de aireación y se libera al Río Bogotá, aguas abajo de la curtiembre. El agua residual del proceso de curtido se lleva a los tanques de precipitación con óxido de magnesio, el precipitado se lleva a unos reactores donde se adiciona ácido sulfúrico para disolver el sólido y volver a utilizar el cromo en procesos de curtido posteriores. El sobrenadante de este tratamiento se lleva a tanques floculadores y luego pasa por láminas filtrantes para luego liberarse al Río [130] [131].

- *Gestión de residuos sólidos*

El plan de gestión integral de residuos peligrosos, ayuda a la distinción y separación de los residuos sólidos peligrosos, no peligrosos reciclables, ordinarios y especiales generados en cada actividad. Estos residuos son adecuados y colocados en recipientes para ser entregados a las empresas con licencia ambiental para disponer de los residuos. Los sólidos con alto contenido de agua, provenientes del tratamiento de las aguas residuales en los floculadores son almacenados en tanques. A estos tanques se adiciona cal y un polímero para aumentar la separación sólido-líquido y se retiran los sólidos mediante filtración [131].

- *Gestión de emisiones gaseosas*

Las emisiones producidas por la caldera contienen compuestos orgánicos volátiles (COV's) y óxidos de azufre (SOx), son llevadas a un ciclón para separar el material particulado. El gas que sale del ciclón es lavado con solución de hidróxido de sodio para separar los óxidos de azufre y los compuestos orgánicos volátiles. El efluente es adicionado a los efluentes básicos de la etapa de ribera y el gas tratado es liberado a la atmósfera.

Las emisiones gaseosas del proceso de tintura de los cueros contienen pigmentos, vapores de solventes (*thinner*) y material particulado. Estos compuestos se remueven mediante lavado en una cámara y el agua residual de este proceso se trata con los efluentes del recurtido y acabado, mientras se libera el aire tratado a la atmósfera [131].

- ***Visita al sector de San Benito***

Se realizaron dos visitas entre los años 2010 y 2012 a establecimientos dedicados a diferentes actividades de curtido (ribera, en un caso y una curtiembre completa en el otro). El contacto se realizó con el señor Gustavo Camelo, dueño de Tecur S.A.S. que es gerente de una empresa encargada de la comercialización de productos químicos ubicada en la Calle 58 sur No. 18 A 43. Por medio de él se obtuvo información sobre el proceso de curtido de pieles y las muestras de agua del proceso de curtido. Aunque se realizó una observación de la infraestructura, equipos, materiales y personal de las empresas, no se tomó registro gráfico por no contar con permiso; por ello no es posible identificar plenamente los establecimientos de los cuales se tomó el agua residual.

San Benito es un barrio de carácter residencial, comercial e industrial. Se encuentra en conflicto con el uso de suelo establecido por el Plan de Ordenamiento Territorial (POT), el cual establece que sea de uso exclusivamente residencial. Algunos predios sirven como industria y a la vez vivienda, y las personas que viven allí pueden encontrarse afectadas por las actividades realizadas y los residuos que se generan [108] [109]. Los negocios que predominan son las casas químicas, tiendas de abarrotes y los de prendas de vestir a base de cuero; estos últimos, relacionados directamente con las curtiembres que son la actividad industrial más importante del barrio, tal como señalan Vásquez [132] y Zuluaga [133]. Anteriormente la mayoría de industrias se caracterizaba por evadir impuestos y no presentaban afiliación a seguridad social; sin embargo, para el año 2006, la mayoría de las industrias legalizaron sus actividades ante la Cámara de Comercio de Bogotá y el Departamento Administrativo del Medio Ambiente [132] [133]; desafortunadamente, no existe información más reciente al respecto.

- *Proceso de curtido*

Aunque existen algunas empresas medianas que poseen instalaciones y personal suficiente para manejar una curtiembre completa, la mayoría de negocios de curtición en San Benito son microempresas de tradición familiar, que son artesanales y de recursos limitados, con baja inversión en equipos y materiales, ausencia de programas de

producción más limpia y de manejo adecuado de residuos, instalaciones pequeñas (menores que 500 m²) de un solo bombo o tambor, en las cuales solo se realiza un proceso u operación [132]; por ello, el proceso de transformación de piel en cuero se maneja por contratación de procesos, operaciones o etapas, cada una de las cuales es llevada a cabo en diferentes establecimientos. Estos establecimientos usan reactivos y materias primas de baja calidad, lo cual genera mayor cantidad de residuos y afecta su posterior tratamiento. La contratación de personal con escasa capacitación es frecuente y es informal, esto dificulta la ejecución de las buenas prácticas de manufactura dentro de las empresas [132] [133].

- *Caracterización del agua residual del proceso de curtido de pieles de una curtiembre en San Benito*

La evaluación de la calidad del agua residual del proceso de curtido se realizó para dos industrias de San Benito, identificadas como A y B; a menos que se especifique otra cosa, los parámetros del agua residual fueron evaluados por el Laboratorio de Ambiental del Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola de la Universidad Nacional de Colombia (LA). Esta evaluación se presenta en el **Anexo E** y se discute a continuación.

Para la **Industria A**, se realizó un análisis inicial, cuyos resultados se presentan en la **Figura 10-1 (Anexo E)**. La concentración de sólidos totales (60.754 mg/L) es elevada, de los cuales el 98.4% corresponde a sólidos disueltos que se encuentran constituidos por los siguientes iones:

- Aniones como sulfatos y cloruros, que se encuentra en una concentración elevada y sobrepasan 7 y 4 veces el límite máximo de vertimiento, establecido en la nueva normatividad [134] [135].
- Cationes como cromo trivalente que sobrepasa la norma [134] [135] mas de 1000 veces y que a pesar de ser menos tóxico que cromo hexavalente no se puede descartar una posible oxidación con agentes oxidantes tornando el cromo a su forma más peligrosa.
- Sodio con una concentración similar a los cloruros ya que el cloruro de sodio es la principal fuente y esta elevada concentración le confiere al agua una altísima salinidad por lo cual no puede ser usada para ninguna actividad [22].

- Calcio y magnesio, aunque no fueron medidos, posiblemente se encuentran en el agua residual producto del descalcado y basificación en el curtido. Estos le confieren una alta dureza al agua residual e impide su uso para consumo humano [22] [23].

La alta concentración de sólidos disueltos de tipo iónico puede elevar la conductividad a este tipo de agua, pero este parámetro tampoco fue determinado. La concentración de nitrógeno amoniacal medida para la Industria A se encuentra en una elevada concentración, al igual que la demanda bioquímica de oxígeno, que representa de forma indirecta la cantidad de materia orgánica biodegradable. El vertido de aguas residuales con estas concentraciones de nitrógeno amoniacal y materia orgánica sobre cuerpos de agua naturales pone en peligro los ecosistemas acuáticos pues la tasa de consumo de oxígeno disuelto para la oxidación de estos compuestos es elevada y pueden generar condiciones anaeróbicas matando a aquellas especies aerobias [22] [23].

El pH del agua para la Industria A no fue evaluado en el LA sino en el Laboratorio de Catálisis de la Planta Piloto de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y el valor observado fue de 3,8. Este parámetro se encuentra por debajo del límite de vertimiento establecido por el Decreto 1594 de 1984 y se considera como un agua ácida (a causa del alto contenido de ácido sulfúrico). Sin embargo, el pH estaba cerca del valor al cual se reporta que ocurre precipitación de cromo (~4.0) [3] [6], se deseaba saber si una acidulación de la muestra aportaría un mayor contenido de cromo soluble y verificar si a pH 3,8 parte del cromo se encontraría precipitado; para ello, se adicionó ácido nítrico hasta pH de 2,0 y se realizaron los análisis presentados en la **Tabla 10.2**, obteniendo resultados contrarios a los esperados, pues al disminuir el pH, el cromo total disuelto se redujo desde 1505 hasta 1000 mg/L, el nitrógeno total Kjeldahl se redujo de 526 hasta 420 mg/L y los detergentes (SAAM) se redujeron de 0,9 a 0,4 mg/L. Si esto fue efecto del pH o de variaciones debidas a muestreo no pudo ser determinado debido a las limitaciones de recursos para análisis que se tenían al momento.

Para determinar la presencia de cromo en sus dos estados de oxidación más comunes, en la **Industria B**, además del cromo total también se determinó la concentración de cromo hexavalente, la cual fue menor al límite de detección de la técnica empleada por el laboratorio (<0,05 mg/L; ver **Figura 10-1**); por lo tanto, la concentración de cromo total se debe exclusivamente a cromo trivalente y esto determinó la dirección de los

experimentos realizados en esta investigación, pues al encontrarse solo cromo trivalente, la bioadsorción por parte de las microalgas solo fue evaluada para este metal.

La concentración de cromo total en la **Industria B** también excede el límite máximo en el vertimiento acorde en las Resoluciones números 1074 de 1997 (1 mg/L) y 3956 del 2009 (0,5 mg/L, asumiendo con buena fe una corrección del error que existe en dicha norma) [33] [134]; por lo tanto, el tratamiento primario y secundario para la remoción de cromo es obligatorio para los efluentes de ambas empresas. Al observar la concentración de sulfatos provenientes del ácido usado en el proceso de piquelado y el agente curtiente, se encontró que para ambas empresas, la concentración es la misma (22000 mg/L); sin embargo, la concentración de cromo en solución de agua residual de la **Industria A** es aproximadamente dos veces menor que la concentración de cromo en solución de agua residual de la **Industria B**, probablemente porque la **Industria A** maneja un proceso donde la adsorción de cromo sobre la piel es mayor.

Resulta altamente llamativo el hecho de que, para la **Industria B**, la demanda bioquímica de oxígeno es extremadamente baja (67 mg/L) comparada con la **Industria A** (936 mg/L), pero la demanda química de oxígeno es elevada (3900 mg/L). Considerando que la DQO tiene como origen más probable materia orgánica, ambas, DQO y DBO₅, deberían ser elevadas. La concentración de nitrógeno amoniacal presenta un valor pequeño, sin embargo la concentración de nitrógeno orgánico producto la degradación de compuestos biológicos es alta, puede aumentar la concentración de nitrógeno amoniacal y elevar la peligrosidad de este residuo líquido.

La cantidad de sólidos generados en el proceso de curtido de pieles en la **Industria B**, es mayor que en la **Industria A** y se debe principalmente a sólidos disueltos posiblemente por el uso de algunos reactivos en mayor concentración o deficiencia en el lavado de la piel luego del proceso de desencalado. Los tensoactivos en el agua residual es mayor en la **Industria B** que en el agua residual de la **Industria A**.

La caracterización de la calidad del agua residual de ambas industrias permitió observar que el proceso de curtido de pieles es diferente por lo tanto la composición de los efluentes varía y afecta las corrientes naturales de agua si estos efluentes son eliminados sin ser tratados previamente. También permite realizar la proposición de alternativas para el tratamiento de los estos efluentes para cumplir con la normatividad vigente. En esta

investigación, el agua residual que se usó para evaluar la efectividad de bioadsorción de cromo por microalgas como alternativa para el tratamiento secundario del efluente tratado por métodos fisicoquímicos fue el agua residual de la **Industria B**.

- *Gestión de residuos*
 - Gestión de residuos líquidos

La gestión para la reducción de los impactos negativos de las curtiembres empezó mediante la gestión de entidades como el Departamento de Administración del Medio Ambiente DAMA, la Ventanilla ACERCAR y el Centro Nacional de producción Más Limpia y Tecnologías Ambientales CNPMLTA desde al año 1995 con campañas de concientización, capacitación y estudios de alternativas para tratamiento de los residuos de cada proceso, operación y etapa. Según el estudio realizado por el convenio DAMA – UNISABANA del 2006, la mayoría de las curtiembres realizaban sus descargas líquidas al alcantarillado donde solo el 22% de las curtiembres, trataban los vertidos de sus actividades. Otras curtiembres realizaban sus descargas sobre el Río Tunjuelo deteriorando la calidad del agua, destruyendo el ecosistema acuático e impidiendo que el agua pueda ser usada en actividades domésticas o recreativas [2] [133].

En el año 2008, la Alcaldía Mayor de Bogotá, el Acueducto de Bogotá y la Secretaría Distrital de Ambiente, realizaron un diagnóstico sobre los cuerpos de agua de la cuenca hidrográfica del Río Bogotá [136]. El sector del Río Tunjuelo puso en evidencia que los desechos industriales de las curtiembres seguían generando un impacto negativo sobre los cuerpos de agua naturales, pues varios parámetros de calidad de agua como la DBO y DQO, pH y sólidos suspendidos aumentaban significativamente en los cuerpos de agua que reciben los efluentes de las curtiembres, a pesar de cumplir en ciertos tramos con lo estipulado en la Resolución 1813 del 2006 del DAMA [37].

El estudio realizado por Vásquez [132] indica que los curtidores de San Benito han realizado obras para tratar efluentes de los procesos en las curtiembres, en su mayoría son plantas de tratamiento individuales, aunque estas no son efectivas pues la reducción de contaminantes en los vertidos no es suficiente acorde al marco normativo nacional y recomienda la puesta en marcha de la planta comunitaria de tratamiento primario de aguas residuales de la cual ya existe el estudio técnico económico [2]. De esta forma la

evolución de las curtiembres del sector hacia procesos estandarizados, tecnificados y ambientalmente amigables ha sido lenta y ha dependido principalmente de las condiciones económicas, los paradigmas fundamentados en los procesos tradicionales de curtido de pieles y el escepticismo sobre las alternativas con innovación tecnológica y el desconocimiento de la normatividad ambiental en vigencia

- *Gestión atmosférica*

Las emisiones atmosféricas corresponden a la materia orgánica en descomposición, sulfuros, mercaptanos, amoníaco y óxidos de nitrógeno y azufre provenientes de la caldera, así como compuestos orgánicos volátiles presentes en los solventes y tinturas y polvo residual de la rebaja, esmerilado y pulido del cuero. En el año 2006, solo el 27,3% de las curtiembres presentaban sistemas de control de emisiones atmosféricas, las demás curtiembres emitían gases con sulfuros amoníaco y cromo a la atmósfera [133].

- *Gestión de residuos sólidos*

Los residuos sólidos se pueden clasificar en materia orgánica putrescible y no putrescible. El 24% es aprovechado dentro de la misma curtiembre, el 41% es comercializado (carnazas) y el 35% es llevado al relleno sanitario de Doña Juana. Las extremidades de la piel como el cuello o la cola y también la carnaza pueden ser utilizados en para producción de jabones, cremas, alimento para ganado o juguetes caninos. Los lodos con pelos no son considerados como peligrosos y se usan para abonos orgánicos y alimento canino y la carnaza con cal sirve para producir cola de carpintería y gelatina. Las virutas con cromo no son consideradas peligrosas según el decreto 4741 del 2005 [54] y se utilizan como aditivos en ladrillos, cosméticos entre otros. Los sólidos restantes son incinerados o desechados en el relleno de Doña Juana, algunas veces sin categorizar su peligrosidad [132] [133].

- ***Visita a una curtiembre en Chocontá***

La visita a la curtiembre en Chocontá, se realizó el sábado 20 de octubre del 2012 durante la realización del “*Foro Internacional: Conservación sostenible de las fuentes y cuencas hídricas y operación de acueductos veredales. Chocontá – Colombia. Octubre*”

19 – 23 de 2012”. Para esta fecha varias curtiembres en el municipio se encontraban cerradas de forma temporal por no contar con las medidas necesarias para el tratamiento de los residuos sólidos y líquidos generados por esta actividad [137]. De esta curtiembre no se conoció el nombre, aunque los trabajadores indicaron que se encontraba cerrada temporalmente y solo curtían las pieles que habían conseguido previamente. En esta visita, se realizó la entrevista a los operarios de la curtiembre y no se tomó muestra del agua residual del proceso de curtido ya que no se había realizado este proceso durante esos días. La **Figura 4-2** presenta algunas fotos tomadas al interior de la curtiembre



a)

b)

Figura 4-2: Curtiembre visitada en el municipio de Choncontá, a) área de la etapa de curtido (bombos de curtido y recurtido de pieles), b) recortes de cuero en Wet Blue.

- *Proceso de curtido*

La empresa es una curtiembre de tamaño pequeño a mediano. Cuenta con sectores definidos para las tres etapas de procesamiento y cada etapa cuenta con sus respectivos bombos, albercas y equipos de dividido y escurrido. La capacidad de procesamiento es de 500 a 600 pieles por semana. La curtiembre recibe pieles saladas que son lavadas y remojadas por 24 horas en agua con bactericidas y antimicóticos para evitar el crecimiento de microorganismos que deterioren la piel. Luego, sobre el mismo tambor, adicionan sales de sulfuros y cal para depilar la piel, esto dura un día. La operación de desencalado se realiza en una alberca durante dos días, verificando la eficiencia del proceso. Al finalizar esta operación, se realiza la división del cuero en diferentes calibres y la carnaza, hasta aquí termina la etapa de Ribera.

La piel dividida y lavada es cargada en otros bombos donde se adiciona los ácidos del piquelado y la sal de cromo. Este proceso dura 24 horas y luego se realiza la prueba térmica para determinar si se ha completado el proceso de curtido de la piel y transformación de cuero. Luego realizan el proceso de recurtido, el teñido de los cueros y el secado al aire libre de los mismos.

- *Gestión de residuos líquidos del proceso de curtido*

El agua residual del proceso de pelambre es llevada a un tanque en el cual se adiciona un agente floculante que permite separar el sulfuro de la solución acuosa. Al final de esta separación se ajusta el pH cerca al valor de pH neutro y se realiza la descarga al alcantarillado.

El agua residual del curtido es llevado a un tanque de agitación donde adicionan el agente de precipitación hasta que el agua se encuentra clarificada y este es el parámetro para determinar si el agua puede ser descargada al alcantarillado del sector. Para estos residuos líquidos que son los más importantes no se ha establecido una cuantificación de parámetros como concentración de cromo o de sulfuros en el agua tratada para establecer cuando es oportuno realizar la descarga por la cañería. Esta descarga es realizada bajo parámetros subjetivos como el color, olor y algunos parámetros cuantitativos como pH del agua luego del tratamiento.

- *Gestión de los residuos sólidos y gaseosos del proceso de curtido*

La carnaza obtenida luego de la operación de división en la etapa de ribera es vendida a la clientela interesada o es enterrada como abono para la tierra, los recortes realizados sobre el cuero en Wet Blue son también enterrados cerca de la curtiembre sin un procesamiento previo para reducir la concentración de cromo de estos recortes con la creencia de que estos recortes también sirven como abono. No presentan sistema de tratamiento para la separación del material particulado generado durante el recorte, ni tampoco para reducir las emisiones de COV's a la atmósfera.

4.2 Cultivo de microalgas

El crecimiento de las microalgas a escala de laboratorio (117A del Departamento de Biología) fue evaluado diariamente durante diez y doce días, con un volumen de 200 ml inicialmente y luego se realizó un cultivo de dos litros del cual también se evaluó el crecimiento de cada microalga durante diez y doce días. La curva de crecimiento de ambas especies de microalga se presentan en la **Figura 4-3** y la **Figura 4-4**

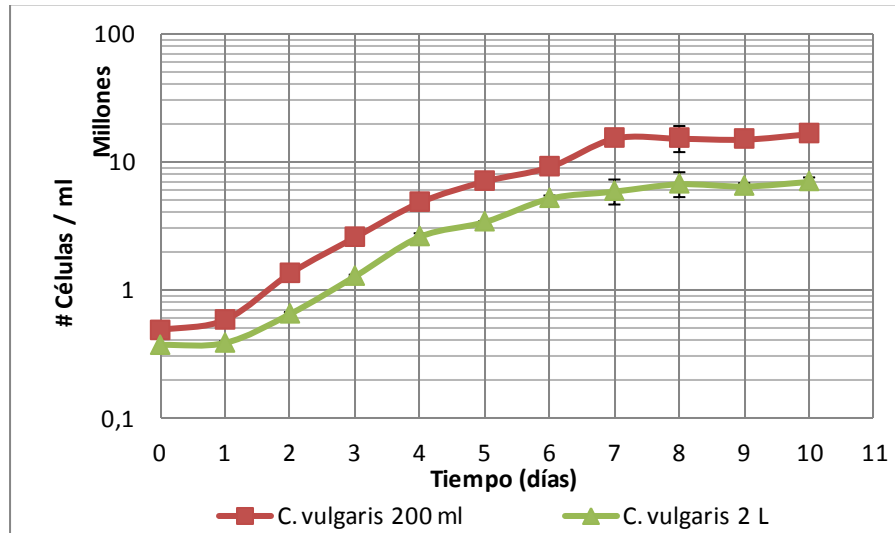


Figura 4-3: Curva de crecimiento de *C. vulgaris* en volumen de 200 ml y 2 litros

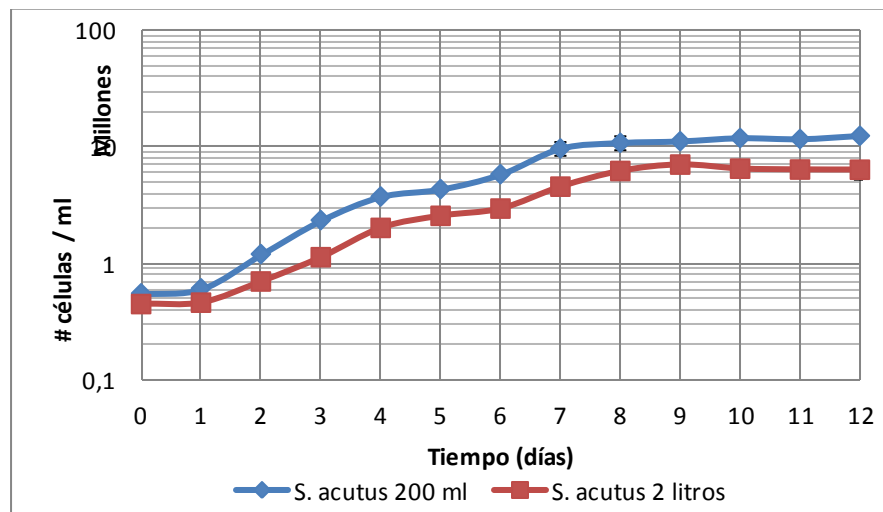


Figura 4-4: Curva de crecimiento de *S. acutus* en volumen de 200 ml y 2 litros

De la **Figura 4-3** y la **Figura 4-4** se puede observar diferentes secciones en las curvas de crecimiento. La primera sección se encuentra entre el día cero y el uno donde la concentración de microalga no presenta un aumento significativo en el número de células por mililitros por lo tanto la velocidad de crecimiento es cercano a cero. Esta sección se conoce como *fase de adaptación* en el nuevo medio, donde las células de microalga sintetizan nuevas enzimas necesarias para iniciar la fase de crecimiento. La segunda fase es la de *crecimiento exponencial*. Para ambas microalgas y en ambos volúmenes, esta fase toma desde el día uno hasta el día siete, momento en el cual empieza la tercera fase conocida como la *fase estacionaria* donde la tasa de muerte celular se iguala con la tasa de crecimiento, esto a causa de la reducción en la concentración de nutrientes o la aparición de subproductos tóxicos para las células según Doran [138]. La **Tabla 4-1** presenta el ajuste del modelo de crecimiento exponencial y los parámetros obtenidos mediante este modelo junto con el tiempo de duplicación celular obtenido mediante la Ecuación 4-1 [138]

Ecuación 4-1

$$t \text{ duplicación} = \frac{\ln(2)}{\mu}$$

Tabla 4-1: Parámetros cinéticos de crecimiento para *C. vulgaris* y *S. acutus*

Microalga/ volumen	Ajuste	Tasa de crecimiento específico μ (d ⁻¹)	Concentración inicial #Cel/ml	Tiempo de duplicación d ⁻¹
<i>C. vulgaris</i> 200 ml	0,9704	0,5228 ± 0,041	4,58E+5	1,324
<i>C. vulgaris</i> 2 litros	0,9618	0,4752 ± 0,042	2,83E+5	1,458
<i>S. acutus</i> 200 ml	0,9595	0,4304 ± 0,040	5,09E+5	1,610
<i>S. acutus</i> 2 litros	0,9737	0,3774 ± 0,028	3,48E+5	1,836

La **Tabla 4-1** muestra que la microalga *C. vulgaris* para ambos volúmenes de cultivo, presenta una velocidad específica de crecimiento mayor en comparación con *S. acutus* para los mismos volúmenes de cultivo. En el volumen de 200 ml, la diferencia en la velocidad específica de crecimiento entre las dos microalgas, es del 17,7%, mientras que para el volumen de dos litros, la diferencia en la velocidad específica de crecimiento entre las dos microalgas, es del 20,6%. Esto puede suceder a causa de la diferencia entre las

concentraciones iniciales de la microalga, pues *C. vulgaris* presentó mayor número inicial de células, que se dividieron y dieron origen a mayor cantidad de células al final de la fase de crecimiento exponencial en comparación con *S. acutus*, sin embargo también puede indicar que esta última le toma mayor tiempo dividirse posiblemente por su mayor tamaño en comparación con *C. vulgaris* (tamaño determinado mediante microscopía electrónica de barrido; 8 micras de diámetro para *S. acutus* vs 3 micras e radio de *C. vulgaris*: Ver **sección 4.3.3**)

En comparación con otros estudios, la velocidad específica de crecimiento obtenida para *C. vulgaris*, es mayor que la reportada por Converti *et al* [139], en el estudio realizado sobre la producción de lípidos para su transformación en biodiesel (0,14 días⁻¹). Mientras que la tasa de crecimiento para *S. acutus* es menor en comparación con las tasas de crecimiento obtenidas por Martinez *et al* [140] para miembros de la familia *Scenedesmaceae* en experimentos realizados para observar el efecto de la concentración de fosforo en el medio de cultivo (0,6168 - 1,09 día⁻¹) y comparable con los menores valores obtenidos en el estudio realizado por Celekli *et al* [141], sobre el efecto de la concentración inicial de nitrógeno y fósforo sobre *Scenedesmus obliquus* y Gorbi *et al* [142] en el estudio realizado por para evaluar la resistencia de *S. acutus* frente a la presencia de cromo hexavalente en el medio de cultivo (0,32 – 1,02 día⁻¹).

Otro aspecto que se puede observar de la **Tabla 4-1** y de la **Figura 4-3** y **Figura 4-4** es la reducción en la cantidad obtenida de células, al final de la etapa de cultivo, en los medios de dos litros en comparación con el volumen de 200 ml. La diferencia de concentración celular final entre los medios de cultivo de 200ml y dos litros para *C. vulgaris* es de 3,8 millones de células en un mililitro, mientras que para *S. acutus*, la diferencia de concentración celular final entre los medios de cultivo de 200ml y dos litros es de 4,2 millones de células en un mililitro.

Esta disminución tiene tres causas. La primera, es la concentración de microalga en el inóculo, pues existe una diferencia 100 y 150 mil unidades entre la concentración inoculada en el medio de 200 ml y el medio de dos litros. La segunda causa, es la recepción de menor cantidad de luz por parte de las microalgas. Esto se debe al cambio de envases con mayor volumen y con dimensiones de mayor longitud. Durante el crecimiento, las células que se encuentran mas cerca a la luz cubren a las más lejanas y

estas no reciben la cantidad de luz necesaria y esto conlleva a la ralentización de los procesos metabólicos y reproductores de la microalga.

La tercera causa es la menor cantidad de dióxido de carbono que reciben las algas al aumentar el volumen del medio de cultivo. El dióxido de carbono es la única fuente de carbono en el medio de cultivo y es obtenido del aire, alimentado mediante el sistema de aireación que además genera mezclado en los medios de cultivo. La concentración del dióxido de carbono en aire es limitada (0,035% en promedio [143]) y la difusividad de este gas en medio líquido es bastante baja ($D_{AB} 1,46 \text{ E-9 m}^2\text{s}^{-1}$ en agua [144]) por lo tanto gran parte de este gas sale nuevamente a la atmósfera y la concentración de dióxido de carbono en solución es baja [145]. Al aumentar el volumen del medio de cultivo, la concentración de dióxido de carbono en el aire es insuficiente para que las algas puedan transformarlo en azúcares y utilizarlos en las diferentes funciones celulares por lo tanto menos biomasa podrá crecer.

El estudio de producción de microalga también se realizó en los diferentes sistemas de cultivo empleados durante este proyecto. La **Tabla 4-2** presenta los resultados obtenidos.

Tabla 4-2: Biomasa obtenida en los diferentes sistemas de cultivo.

Lugar de cultivo	Volumen de cultivo	Biomasa recolectada (mg)		Productividad biomasa ($\text{mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$)	
		<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Lab 117 A (Dep. Biología - UNAL)	200 ml	95	100	2,827	2,976
Lab 117 A (Dep. Biología - UNAL)	2 litros	662	684	1,970	2,036
Lab. Bioquímica (Dep. Ing. Química y Ambiental - UNAL)	12 litros	4.200	4.480	2,083	2,222
Estación Piscícola La Terraza (Villavicencio)	1500 litros	11.600	12.300	0,044	0,049

De esta tabla se puede realizar varias observaciones

- Al aumentar el volumen de medio de cultivo en el laboratorio de biología, se presentó una disminución de la productividad de biomasa en un 30% para *C. vulgaris* y una disminución del 24% para *S. acutus*, posiblemente por las causas anteriormente expuestas.

- La productividad de biomasa entre el cultivo de dos litros realizado en el Laboratorio 117A del Departamento de Biología es similar a la productividad obtenida en el Laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
- El cultivo realizado en la Estación La Terraza en Villavicencio produjo la mayor cantidad de biomasa de ambos tipos de microalga en comparación con todos los sistemas de cultivo utilizados, sin embargo presenta la menor productividad de biomasa. Esto se debe a que la luz solar solo puede penetrar pocos centímetros (1 – 2 cm) sin embargo la altura de los tanques utilizados se encuentra entre 60 a 70 cm por lo cual quedan alrededor de 58 a 68 cm de medio de cultivo sin recibir iluminación. Adicionalmente la concentración de CO₂ suministrado por el sistema de aireación es muy escasa para suplir los requerimientos nutricionales de alga en este sistema de cultivo.

Otra razón que explicaría la baja productividad obtenida por este sistema de cultivo es la alta temperatura en la ciudad de Villavicencio. El efecto inhibitorio sobre la velocidad de crecimiento celular fue estudiado por Converti *et al* [139] para *C. vulgaris* y *N. oculata* y encontró que a temperaturas mayores a 30°C, la velocidad de crecimiento disminuía, por lo tanto, en días donde la temperatura de la Estación La Terraza fuera mayor a 30°C, la microalga disminuía su crecimiento. El efecto de esta variable no se mencionó anteriormente pues los cultivos a escala de laboratorio se realizaron a una temperatura de 25°C donde el crecimiento es mayor, sin embargo esta temperatura no se puede mantener allí. Por estas razones, el cultivo de microalga realizado en Villavicencio fue el menos óptimo.

- La cantidad de biomasa de *S. acutus* obtenida a lo largo de la experimentación fue mayor que la cantidad de biomasa de *C. vulgaris* obtenida, pues a pesar de que *C. vulgaris* se reproduce con mayor facilidad y produce mayor concentración celular, el tamaño de estas células es menor en comparación con las células de *S. acutus* y por ello, el peso obtenido de biomasa de *S. acutus* es mayor.
- El sistema de cultivo más eficiente se encuentra en el laboratorio de Bioquímica del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, puesto que presenta una productividad comparable con el sistema de cultivo empleado en el laboratorio de

cultivo de microalgas 117 A del departamento de Biología, pero se obtuvo mayor cantidad de biomasa pues se realizó un cultivo con mayor volumen.

4.3 Caracterización del proceso de inmovilización de las microalgas

4.3.2 Estudio exploratorio sobre los criterios técnicos de producción de alga inmovilizada en alcohol polivinílico

Dentro de los criterios tenidos en cuenta para la selección de un material como soporte de biomasa, se incluye la resistencia mecánica y química, la estructura del bioadsorbente, los costos y la facilidad de inmovilización. La **Tabla 4-3** presenta las características del pretratamiento del monómero, inmovilización y resultado obtenido luego del proceso de inmovilización

Tabla 4-3: Criterios técnicos sobre la inmovilización de microalgas en alcohol polivinílico

Fase productiva	Criterio	PVA 17% (Airvol 107)	PVA 15% (Airvol 107)	PVA 15% +alginato 1% (PVA 105)	PVA 15% (Airvol 203)
Pretratamiento	Solubilidad	Casi completa	Casi completa	Casi completa	Parcial
	Tiempo de solubilización (h)	5 ± 0,5	3 ± 0,5	3 ± 0,5	12
	Temperatura de solubilización (°C)	92 ± 5	92 ± 5	92 ± 5	92 ± 5
	Temperatura Solubilización de la microalga (°C)	40 ± 2	40 ± 5	40 ± 5	-
	Tiempo total pretratamiento (h)	24 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	-
Polimerización e inmovilización de microalga en PVA	Velocidad alimentación (gota/min)	3	5	8	1
	Altura de alimentación cm sobre envase	30 ± 1	30 ± 1	30 ± 1	30 ± 1
	Temperatura polimerización e inmovilización	23 ± 1	23 ± 1	23 ± 1	23 ± 1
	Tiempo inmovilización (h)	2 ± 0,3	2 ± 0,3	24 ± 1	-
	Velocidad agitación (rpm)	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20	100 ± 20
	Tiempo endurecimiento (h)	2 ± 0,3	2 ± 0,3	3 ± 0,3	-
	Tasa de taponamiento (#/hora)	6 - 10	4 - 6	2 - 5	15 - 20

	Pérdida de material ml/100g sln	12	7 – 15	6 – 8	20
	Aglomeración	Si	Si	No	Si

La **Tabla 4-3** presenta los criterios técnicos establecidos durante el proceso de inmovilización de microalgas en alcohol polivinílico. Este proceso involucra dos pasos, el primero corresponde a la disolución del polímero y el segundo es la inmovilización de la microalga. Se usaron varias formulaciones de polímero: 15% PVA y 17% PVA en solución, una mezcla PVA 15% – alginato 1% y diferentes productos de PVA (Airvol 107, PVA 105 y Airvol 203). La razón para realizar esta evaluación fue determinar cual formulación era la mejor durante el proceso de inmovilización, si los polímeros de PVA con los que cuenta el Laboratorio de Ingeniería Química sirven para el proceso de inmovilización y finalmente revisar la sugerencia de los autores [122] [123] en el mejoramiento del proceso de inmovilización y el producto obtenido. La **Tabla 4-4** resume las características de los productos de alcohol polivinílico usados.

Tabla 4-4: Propiedades de los productos de alcohol polivinílico probados. [146] [147]

Propiedades del producto	Airvol 107	PVA 105	Airvol 203
Hidrólisis %	98 – 99	98 - 99	88 - 89
Viscosidad cps	5,4 – 6,5	5,2 – 6,0	3,0 – 4,0
pH	5 - 7	5 - 7	4,5 – 6,5

La solubilidad del polímero es el criterio principal para caracterizar el alcohol polivinílico según la Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura FAO [148]. Otros criterios técnicos usados son el tiempo de solubilización del mismo y la solubilización de la microalga. Como resultado se obtuvo que al aumentar el dos por ciento de alcohol polivinílico en la formulación, su disolución toma 1,6 horas más. La solubilización no es completa aunque es muy cercana al 100 % usando PVA hidrolizable en un 98 a 99% (Airvol 107 o PVA 105), mientras que al usar PVA con 10% menos de hidrosolubilidad (Airvol 203), la solubilización se mantuvo hasta las 12 horas y aun se presenciaban partículas sólidas de PVA por lo cual fue necesario usar etanol al 80% para ayudar a su solubilización.

Este criterio sirvió para descartar el producto Airvol 203 como material de soporte de las microalgas, pues es necesario agregar un compuesto adicional como es el etanol sobre el cual se desconoce el efecto sobre la biomasa, el proceso de solubilización es muy

demorado, influye en los tiempos de producción y aumenta los costos energéticos y de reactivos en caso se realizar la inmovilización a gran escala. A pesar de esto, se uso el polímero disuelto para preparar esferas de alcohol polivinílico sin microalga y observar el comportamiento de la solución durante este paso. Dado que la solubilización de la microalga requiere una temperatura menor para evitar algún daño sobre la misma, el tiempo total de pretratamiento fue de un día y no hubo solubilización total de la microalga ni del polímero. Durante el segundo paso se presentaron las siguientes observaciones:

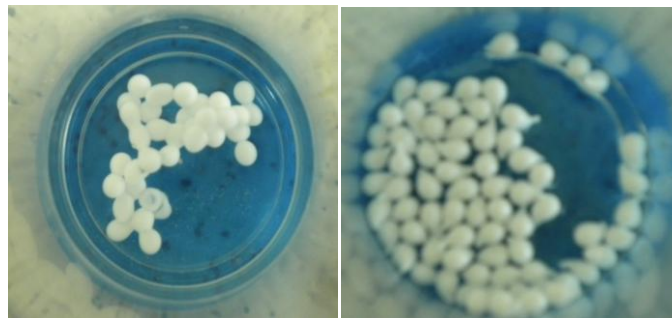
- Deformación de la esfera
- Aglomeración de esferas

Estos resultados influyen en la remoción de cromo por la microalga inmovilizada por dos razones. La primera, dificulta el modelamiento matemático y numérico sobre la capacidad y cinética de remoción del metal pesado y la segunda razón es que incremento de tamaño del material hace que la solución con cromo no se difunda por completo en el interior del material y parte de la microalga sea desaprovechada durante la bioadsorción.

Los parámetros que influyen en la forma de la gota y la aglomeración del polímero, son la altura de alimentación de la solución de polímero con microalga o polímero solo, la agitación y la velocidad de alimentación. Las gotas alimentadas cerca a la superficie de la solución de ácido bórico saturado no toman la forma esférica y se produce una matriz amorfa. En relación a la agitación, si esta es excesiva hace que la gota de polímero se golpee con el agitador magnético y se adhiera a este deformando la gota de polímero y fomenta la aglomeración de más gotas sobre el agitador, mientras que una velocidad baja hace que las gotas de polímero que caen a la solución saturada de ácido bórico, queden en la superficie y no se presente una completa formación de las esferas. Respecto a la velocidad de alimentación, se encontró que un incremento del 2% en la concentración de alcohol polivinílico en solución requiere que esta se alimente con menos velocidad para evitar aglomeración y deformación de las esferas de polímero.

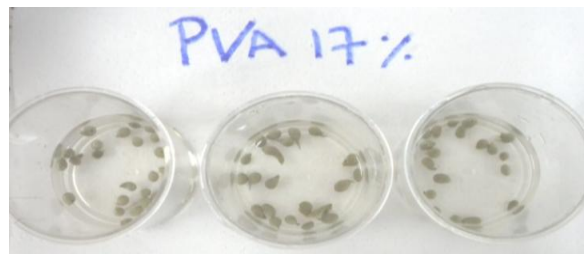
La solución de PVA Airvol 23 necesitó de la menor velocidad que la bomba peristáltica proporcionaba y aun así las esferas se aglomeraron, adicionalmente la tasa de taponamiento se midió por la cantidad de veces que la aguja se taponó y salía expulsada de la manguera de la bomba. Para este polímero la tasa de taponamiento fue la mayor en comparación con las demás formulaciones al igual que la pérdida de material

por escape luego de la expulsión de la aguja. **Por estas razones no se recomienda el uso de polímeros de alcohol polivinílico con menos del 98% de hidrolisis.** La **Figura 4-5** presenta el producto obtenido luego de la inmovilización y polimerización de las diferentes formulaciones de polímero desarrolladas, la fotografía a) presenta la aglomeración de las esferas de PVA 17%, la fotografía b) presenta esferas con cola de PVA 15%, la fotografía c) presenta la producción de esferas de PVA 17% con microalga 3,3% en 10 minutos de alimentación y la fotografía d) presenta la producción de esferas de PVA 15% más alginato de sodio 1% con microalga 3,3% en 10 minutos de alimentación.

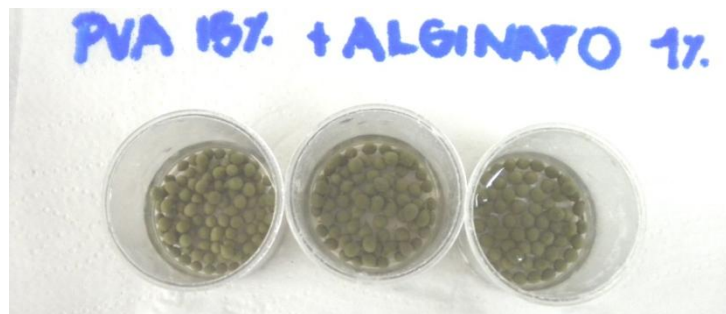


a)

b)



c)



d)

Figura 4-5: Esferas obtenidas luego de la polimerización e inmovilización de las microalgas a) PVA libre de alga 17%, b) PVA libre de microalga 15%, c) PVA con microalga 17%, d) PVA 15%+ alginato 1%+ alga

La formulación de PVA con alginato de sodio, se alimentó a la mayor velocidad si presentarse problemas serios de deformación y aglomeración de las esferas, esto disminuye el costo energético y acelera la producción de las esferas poliméricas. También presentó la menor tasa de taponamiento, lo que indica que la inclusión de alginato de sodio mejoró considerablemente las condiciones de producción de esferas de polímero con microalga encapsulada. Para esta etapa de inmovilización, se descartó igualmente la solución con 17% de PVA gracias al requerimiento de una velocidad baja de alimentación, la formación de material amorfo, las aglomeraciones y el taponamiento con su consecuente pérdida de solución de polímero.

La diferencia entre la formulación de PVA 15% y PVA 15% + alginato 1% es el tiempo de inmovilización y fosforilación como se presentó en el **Capítulo 3** con el fin de lograr un entrecruzamiento y un endurecimiento mayores. El efecto de este cambio en el procedimiento se observará en la caracterización de las propiedades químicas y mecánicas de ambas. El resultado de este análisis se presentará en la **sección 4.3.3**.

4.3.3 Caracterización del bioadsorbente obtenido (algas + polímero)

Para definir cuál de las dos formulaciones viables es la mejor, se realizó una evaluación de las propiedades de resistencia química y física de cada material. A continuación se presenta, la evaluación realizada para ambas formulaciones.

- *Resistencia Física del soporte*

La estabilidad mecánica determina si el bioadsorbente presenta la resistencia suficiente a los esfuerzos presentes en los reactores agitados y columnas empacadas de adsorción. El esfuerzo a la compresión fue la prueba realizada a las esferas de PVA de ambas formulaciones, con alta y baja humedad. Esta prueba se realizó en el Laboratorio de Evaluación de alimentos del Departamento de química de la Universidad Nacional.

El software del equipo de compresión TXT A Texturometer, midió la fuerza aplicada sobre cada esfera evaluada a través del tiempo y con el radio inicial de la esfera, se determinó el área de contacto para estimar el esfuerzo y la deformación de las esferas de polímero [126] [149] [150] [151] [152]. Estos cálculos se realizaron aplicando las siguientes ecuaciones.

Ecuación 4-2

$$\text{Área contacto} = r_0^2 - (r_0 - c)^2$$

Ecuación 4-3

$$\text{Esfuerzo } E = \frac{\text{Fuerza aplicada}}{\text{Área contacto}}$$

Ecuación 4-4

$$\text{Deformación } S = \frac{h_0 + h}{h_0}$$

Donde r_0 es el radio inicial de la esfera de polímero, c es el valor absoluto del cambio vertical en el radio de la esfera, h_0 es la altura inicial de la muestra y h es el cambio en la altura [126]. La **Figura 4-6** presenta el diagrama de esfuerzo – deformación para varias esferas de PVA 15% + Alginato 1%.

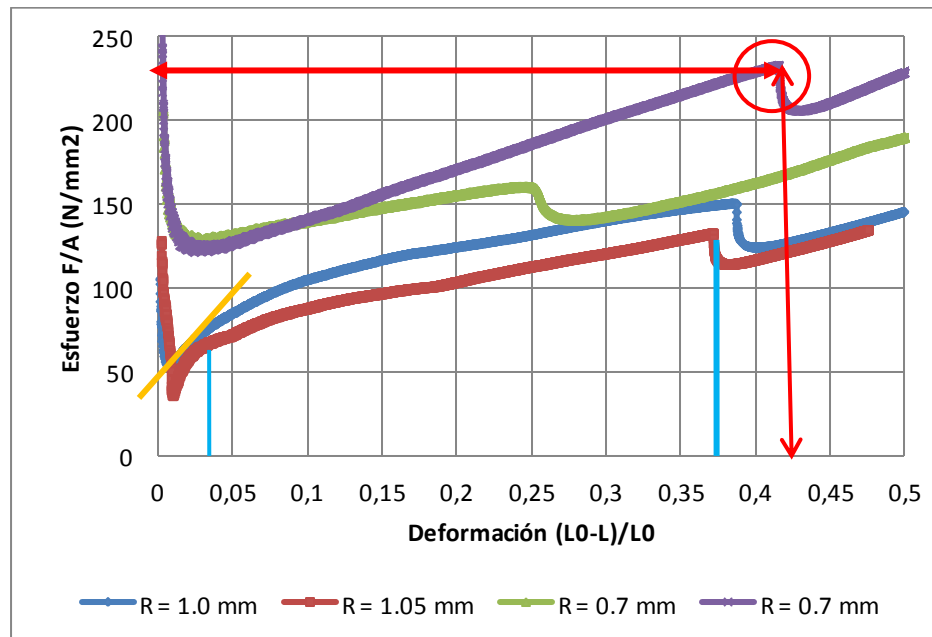


Figura 4-6: Diagrama de esfuerzo vs deformación sobre varias esferas de PVA + alginato con radios de 0,7 a 1,05 mm.

La curva de la **Figura 4-6** se divide en varios sectores. El primer sector representa el comportamiento elástico de la esfera, donde el esfuerzo es proporcional a la deformación del material y es señalado por la línea naranja sobre la curva para la esfera de un milímetro de radio. El comportamiento elástico indica que al aplicar ciertos esfuerzos sobre la esfera, esta vuelve a su forma original luego de retirar dichos esfuerzos.

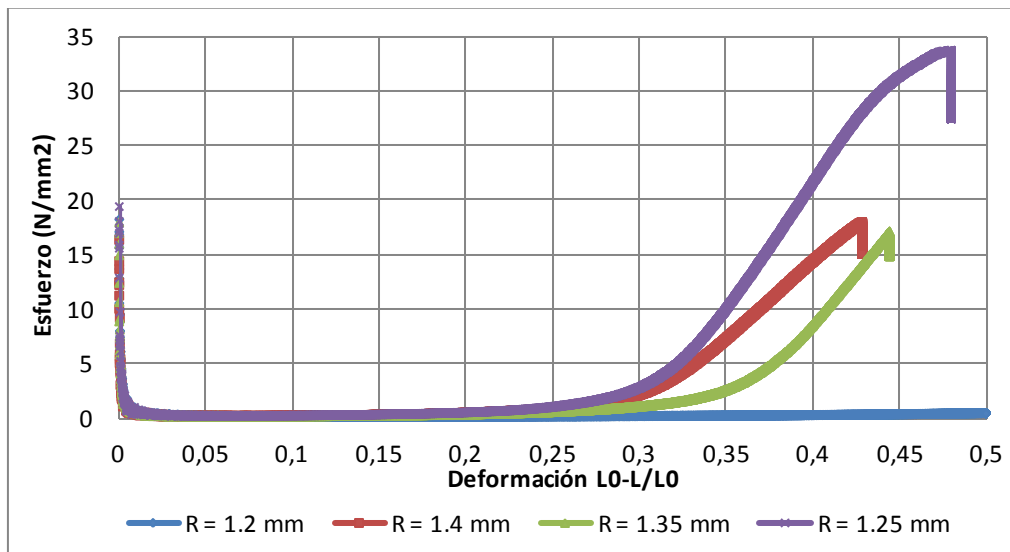


Figura 4-7: Diagrama de esfuerzo vs deformación para esferas de PVA 15% con *C. vulgaris* inmóvil 15% humedad

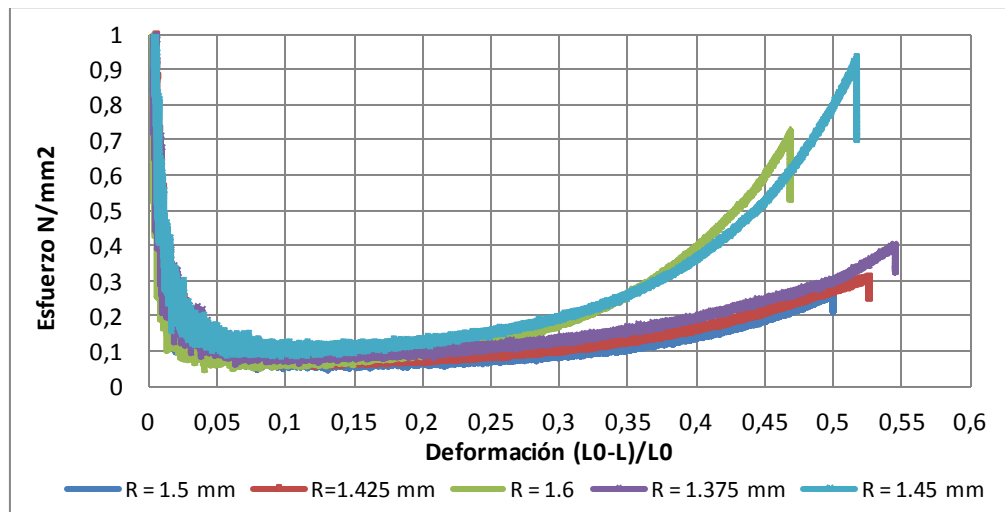


Figura 4-8: Diagrama de esfuerzo vs deformación para esferas de PVA 15% + alginato 1% + *S. acutus* 3,3% y 80% de humedad

Si estos esfuerzos son superados, la esfera se deforma permanentemente y no puede retornar a su forma original luego de retirar los esfuerzos; esta es la sección *Fluencia* y la deformación permanente se conoce como *Deformación plástica*. En la curva se reconoce como el primer cambio de la pendiente. La sección siguiente se puede observar fácilmente en la **Figura 4-7**, como una larga sección horizontal que finaliza con un inclinado ascenso en el esfuerzo hasta el momento de la ruptura. Esta sección se conoce como *Endurecimiento por deformación* donde el esfuerzo aumenta a medida que aumenta la deformación y se encuentra enmarcada entre las líneas azules sobre la curva para la esfera de 1,05 milímetros de radio en la **Figura 4-6**. Finalmente para esta misma figura se presenta la fractura del material (sección circular sobre la curva para la esfera de radio 0,7 milímetros) [149] [150] [151] [152].

Las curvas de esfuerzo vs deformación para esferas deshidratadas de PVA 15% con 15 % de humedad y esferas húmedas de PVA 15% + Alginato 1%, ambos materiales con 3,3% de microalga inmovilizada se presentan en la **Figura 4-7** y **Figura 4-8**. El comportamiento frente a la compresión de estas esferas se resume en la **Tabla 11-1** del **Anexo**.

Para las esferas deshidratadas de PVA 15% + Alginato 1% con *S. acutus* se logró establecer el momento de la fractura del material durante el recorrido del cilindro compresor sobre las esferas (recorrido del 45 al 50% del diámetro de las esferas). La fractura de este polímero deshidratado ocurre a valores altos de esfuerzo (144,66 MPa) en comparación con los valores encontrados por Lyons et al [153] para la mezcla de PVA y agar (7 – 128 KPa). Lyons explica que estos grandes esfuerzos alcanzados antes de la fractura de las esferas se deben al acercamiento de las cadenas de polímero y el incremento de las uniones hidrofóbicas haciendo que estas esferas sean rígidas.

El diagrama de esfuerzo vs deformación permitió identificar el comportamiento elástico de las esferas deshidratadas de PVA 15% + Alginato 1% con *S. acutus*. Este, se mantenía a valores de deformación inferiores al 20% y esfuerzos entre 55 y 138 MPa. Esto indica que las esferas deshidratadas presentaban comportamiento plástico predominante pues pierden su elasticidad a bajas deformaciones, sin embargo para ello requiere elevados esfuerzos y por ello el módulo de elasticidad o módulo de Young presenta altos valores (1600 – 4041 MPa). Estos son mayores en comparación con los valores obtenidos por Lyons et al [153] (59 – 695 KPa), los valores de modulo de Young

obtenidos en el estudio de Chan et al [128] para esferas de alginato con diferentes iones gelificantes (339 – 802 KPa) y los valores de Módulo de Young obtenidos en el estudio de Srinivasa et al [154] para la mezcla de PVA – quitosan (120 – 1874 MPa).

Adicionalmente, se evaluó la ductibilidad de las esferas deshidratadas de PVA 15% + Alginato 1% con *S. acutus* y se encontró que el valor promedio de esta propiedad es del 28,3%, lo cual indica que es un material relativamente frágil y esto es a causa de la falta de elasticidad que le brinda las moléculas de agua según Lyons et al [153]. Para las esferas deshidratadas de PVA15% con *C. vulgaris* y las esferas húmedas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus*, la determinación del esfuerzo a la fractura y la ductibilidad no fue posible, de esta forma en la **Tabla 11-1**, se reporta el máximo esfuerzo ejercido sobre estos materiales deformados en un 50% aproximadamente y al lado las letras NF, indicando que no se observó fractura del material.

Lyons et al [153] explican que esta dificultad la presentan los hidrogeles húmedos y se debe a un comportamiento inherente al material, la fluencia y a un efecto de relajación con el esfuerzo ejercido. Sin embargo este comportamiento también lo presentan las esferas deshidratadas de PVA 15% con *C. vulgaris*, a pesar de pasar por el mismo proceso de deshidratación de las esferas de PVA 15% + Alginato 1% con *S. acutus*. Por lo tanto, este comportamiento similar a un hidrogel húmedo puede explicarse por el menor entrecruzamiento de las cadenas poliméricas que permite una mayor movilidad de las mismas y por ello presenta una mayor elasticidad en comparación con las esferas deshidratadas de PVA 15% + Alginato 1% con *S. acutus*.

A pesar del mejor comportamiento elástico de las esferas deshidratadas de PVA 15% con *C. vulgaris*, el esfuerzo que requieren estas esferas para su máxima compresión (50% de la deformación de las esferas) es 10,4 veces menor al esfuerzo requerido por las esferas deshidratadas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus*. Las esferas húmedas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus* presentan el menor esfuerzo a la compresión en comparación con la misma clase de esferas deshidratadas y la formulación de PVA 15% con *C. vulgaris*. De la misma forma, el módulo de elasticidad es el más bajo, aunque se presentan a mayores valores de deformación en comparación con las esferas deshidratadas, lo que indica que las esferas hidratadas son más elásticas que las esferas deshidratadas.

El máximo esfuerzo aplicado para las esferas húmedas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus* es 279 veces menor que el máximo esfuerzo aplicado antes de la fractura de las esferas deshidratadas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus*, mientras que el máximo esfuerzo aplicado para las esferas húmedas de PVA 15% + alginato 1% con *S. acutus* es 27 veces menor en comparación con el máximo esfuerzo aplicado sobre las esferas deshidratadas de PVA 15% con *C. vulgaris*. La comparación con esferas húmedas de PVA 15% con microalga inmovilizada no fue posible, pues estas esferas no son resistentes en soluciones acuosas y se disuelven como se presentará en la siguiente sección.

Así, las esferas de PVA 15% + alginato 1% son mucho más resistentes a los esfuerzos mecánicos que las esferas de PVA 15% con *C. vulgaris* y esta característica hace que esta formulación sea preferida para uso en columnas empacadas sin embargo también deben ser resistente a las soluciones acuosas con diversidad de iones.

- *Resistencia química del soporte*

Además de la estabilidad mecánica, es importante caracterizar la estabilidad química del bioadsorbente para determinar cual formulación y cual forma de procesamiento es la más adecuada para la bioadsorción de metales en aguas residuales. Para determinar la estabilidad química, se preparó diferentes soluciones amortiguadoras como se describe en la **Tabla 3-3** del **Capítulo 3**. Se evaluaron las formulaciones de PVA 15% mas *C. vulgaris* 3,3% y PVA 15% + Alginato de sodio 1% + *S. acutus* 3,3%

La resistencia química se evaluó en el tiempo que la esfera se hidrata en agua residual a diferentes valores de pH o soluciones amortiguadoras (medición cada 10 minutos) y el diámetro de la esfera a través del tiempo. El tiempo de la solubilización corresponde al intervalo temporal entre la hidratación de la esfera y el momento en que esta pierde su consistencia sólida y se convierte en una masa gelatinosa que se dispersa en la solución acuosa. En este momento la medición del diámetro de la esfera finalizó pues no es posible continuar la medición.

Este parámetro presenta un alto grado de incertidumbre, pues la máxima resolución del calibrador es el milímetro y la mínima compresión de la esfera con este instrumento pudo

variar el diámetro mediante desalojo del agua contenida en la esfera o por modificación del material, sin embargo no se contaba con otros recursos para realizar una evaluación mas confiable. La **Tabla 4-5** presenta la evaluación de resistencia química de las dos formulaciones establecidas como las más viables para la inmovilización de microalga.

Tabla 4-5: Parámetros evaluados en la determinación de la estabilidad química de las esferas de PVA y PVA – Alginato.

Solución de evaluación	Esferas PVA 15% alga 3,3%		Esferas PVA 15% alginato de sodio 1% alga 3,3%	
	Tiempo de inicio de disolución	Tasa de reducción de diámetro esfera	Tiempo de inicio de disolución	Tasa de reducción de diámetro esfera
Buffer cloruros pH 3,5	30 ± 2 minutos	No se pudo determinar	No se evaluó	
Buffer acetato pH 4,0 y 5,0	20 ± 2 minutos	No se pudo determinar	2 horas ± 5 min	pH 4,0: 0,1 ± 0,1 mm/min
Buffer fosfato pH 6,0 y 7,0	PH 6,00 = 2 horas pH 7,00 = 45 minutos	PH 6,00 = 0,2 ± 0,2 mm / min pH 7,00 = 0,1 ± 0,2 mm / min	Luego de 3 meses no hay disolución	7% del diámetro original expandido
Buffer citrato fosfato pH 3,5 - 5,5	1,5 – 2 horas	0,1 mm / min	Luego de 3 meses aun la esfera sigue completa	5% del diámetro original expandido
Agua residual pH 3,5	16 horas	Menos de 0,1 mm / hora	Luego de 3 meses no hay disolución	Menos del 5% del diámetro original expandido
Agua residual pH 4,0	16 horas	Menos de 0,1 mm / hora	Luego de 3 meses no hay disolución	Menos del 5% del diámetro original expandido
Agua residual pH 5,0	8 horas	Menos de 0,1 mm / hora	Luego de 3 meses no hay disolución	Menos del 5% del diámetro original expandido
Agua residual pH 6,0	5 horas	0,1 mm/ hora	Luego de 3 meses no hay disolución	Menos del 5% del diámetro original expandido
Agua residual pH 7,0	3 horas	0,2 mm/ hora	Luego de 3 meses no hay disolución	Menos del 5% del diámetro original expandido

La **Tabla 4-5** señala que las esferas de PVA 15% fueron las menos resistentes a las soluciones amortiguadoras y de agua residual a diferentes valores de pH mientras que las esferas de PVA 15% y alginato de sodio 1% presentaron una resistencia por tiempos más largos. Esta resistencia química la brinda el endurecimiento de las esferas por medio

de la esterificación de las cadenas de alcohol polivinílico con el fosfato de sodio y el mayor entrecruzamiento del polímero en medio ácido, sin embargo esto trae consecuencias como la formación de esferas muy compactas que son resistentes a la difusión de los líquidos, rompimiento celular excesivo y pérdida de material biológico como lo explican Chen y Houng [122], Yujian et al [155] y se pudo corroborar en los experimentos de bioadsorción.

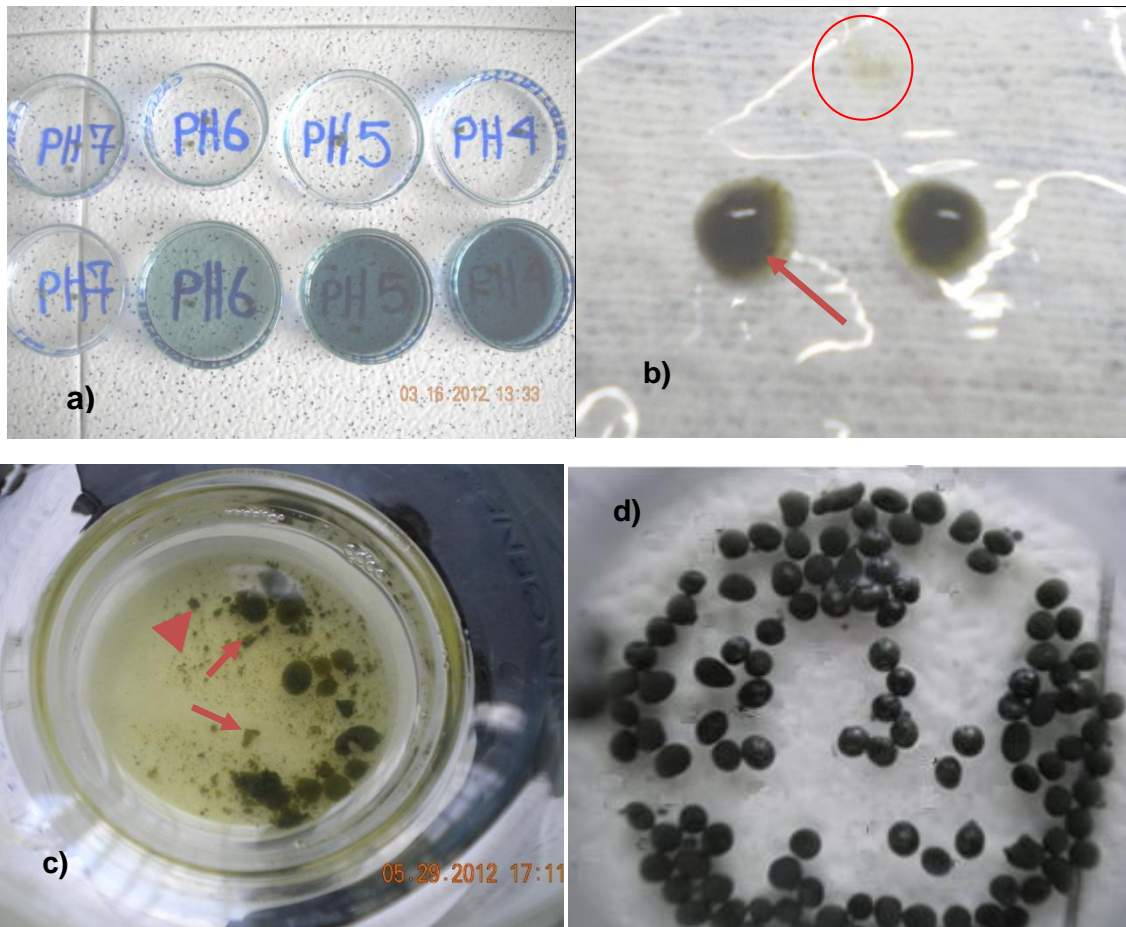


Figura 4-9: Evaluación de la resistencia química de las formulaciones de PVA 15% y PVA 15% + alginato de sodio 1%

Otro resultado presente en la **Tabla 4-5** es la menor resistencia de las esferas de alcohol polivinílico en soluciones amortiguadoras en comparación con el agua residual, posiblemente porque los componentes de la solución amortiguadora solo interactúan entre ellos y el polímero, mientras que el agua residual presenta mayor cantidad de compuestos que son más afines entre ellos e interaccionan entre sí, sin dañar al polímero en los primeros minutos. Sin embargo la formulación de PVA 15% no resistió más de un día en ambas soluciones y esta es la razón principal por la cual se preparó la nueva

formulación de PVA 15% + Alginato 1% que es resistente por mucho tiempo en agua residual y soluciones amortiguadoras a excepción de la solución de ácido acético – acetato de sodio. El motivo puede atribuirse a que la solución amortiguadora de acetato es de carácter orgánico y sirve como solvente del polímero que también es orgánico por lo tanto se en los ensayos de bioadsorción, esta solución amortiguadora no fue usada.

La **Figura 4-9** presenta las diferentes pruebas químicas realizadas a las esferas de polímero obtenidas en las dos formulaciones planteadas. La fotografía a) presenta la prueba de resistencia química a diferentes valores de pH, las cajas de Petri en la parte superior contiene soluciones amortiguadoras, las cajas de Petri en la parte inferior es el agua residual a diferentes valores de pH. La fotografía b) eran esferas de PVA 15% que se convirtieron en una masa gelatinosa luego de una hora en solución amortiguadora de ácido acético – acetato de sodio pH 4.0. La flecha roja señala el contorno de la masa gelatinosa, esta parte es polímero con microalga disuelto, al igual que el interior del círculo rojo.

La fotografía c) presenta una mezcla de agua residual, solución amortiguadora de fosfatos y esferas de PVA 15%. Las flechas rojas muestran partes de esferas rotas o en desintegración. La figura d) presenta una mezcla de solución amortiguadora de ácido cítrico – fosfato disódico, agua residual y esferas de PVA 15 y Alginato de sodio 1%. Esta foto no muestra disolución de esferas de PVA, ni rompimiento de las mismas **por lo tanto esta formulación es resistente químicamente y fue la seleccionada para ser usada en los ensayos de bioadsorción de cromo, mientras que la formulación de PVA 15% fue descartada.** (Como aclaración, las partículas oscuras pequeñas que se observan en esta foto, no hacen parte del polímero, hacen parte del mesón del laboratorio, tal como se muestra en la fotografía a).

- *Estructura del soporte*

La estructura del polímero fue observada mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del Laboratorio de Microscopia Electrónica del Edificio Manuel Ancizar de la Universidad Nacional de Colombia. Se tomaron fotos de las observaciones realizadas sobre partículas de microalga, microalga con cromo, esferas de alcohol polivinílico modificado con alginato de sodio y esferas de alcohol polivinílico modificado con alginato de sodio y cargado de microalga.

En la **Figura 4-10** se detalla la superficie de varias partículas de *C vulgaris* (fotografías a y b) y *S acutus* (fotografías c y d) libres. Se puede observar que existen varios sectores planos como muchos otros con capas superpuestas, de estas fotos no se pudo detallar la ubicación y estructuración de la microalga pues al aumentar la resolución sobre estas partículas, la imagen era difusa y no se distinguía los diferentes detalles de la superficie de las partículas de microalga. No obstante, la fotografía **d** presenta en su superficie unos patrones esféricos como los señalados por los círculos punteados y pueden atribuirse a la forma de las microalgas

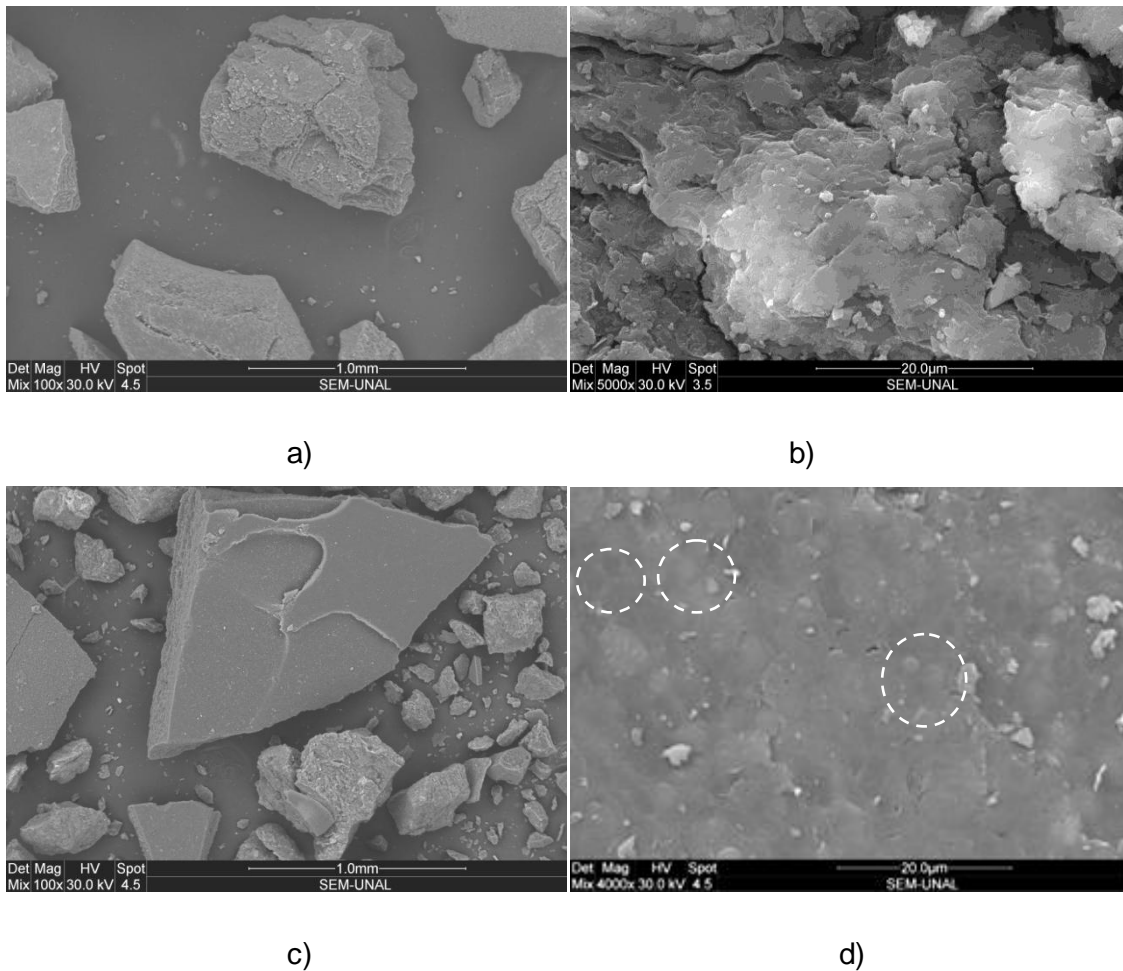
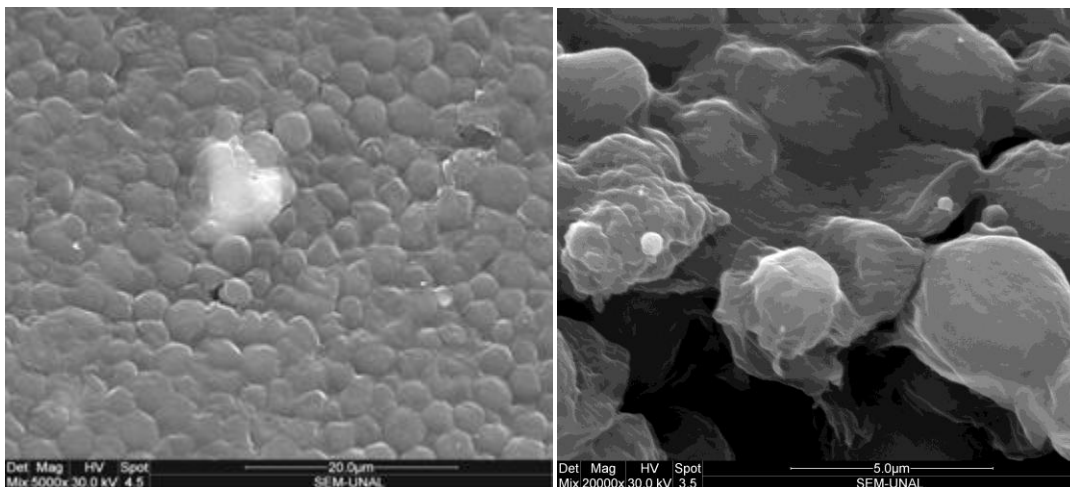


Figura 4-10: Microscopia SEM para partículas de microalga antes del proceso de bioadsorción, a) aumento de 100x (1mm), b) aumento 5000x (20 micras), c) aumento 100x (1mm), d) aumento 5000x (20 micras)

La **Figura 4-11** presenta una muestra de *C. vulgaris* libre que ya ha pasado por el proceso de bioadsorción. A diferencia de las fotografías anteriores, puede observarse

que la superficie de la partícula se encuentra conformada por partículas pequeñas de forma esférica, estas son las microalgas que luego de recolectadas formaron una capa donde se adhiere el cromo y otros compuestos afines a la superficie celular. Esta fotografía permite también determinar el tamaño de la microalga, de esta forma se eligió al azar, 20 partículas de la fotografía a) y se midió el diámetro de estas, con ayuda del software libre *ImageJ NIH*[®] y se determinó que estas células tienen un tamaño promedio de 3,35 micras y la distribución de tamaños se encontró entre 2,50 y 3,95 micras.

La causa por la cual esta superficie de esferas no se puede observar en la **Figura 4-10** no se puede atribuir con certeza al tratamiento previo al desarrollo de la microscopía electrónica de barrido puesto que ambos materiales fueron sometidos a secado a 30 °C por tres semanas y fueron metalizados para lograr una observación mejor.



a)

b)

Figura 4-11: Muestra de biomasa de *C. vulgaris* luego del proceso de bioadsorción. Fotografías tomadas por SEM, a) aumento 5000x (20 micras), b) aumento 20000x (5 micras)

Por lo tanto, la diferencia en las imágenes se puede atribuir al lavado de la microalga luego de ser separada del medio de cultivo y los nutrientes residuales una capa que no permite observar la morfología de la microalga. Esto no sucede con la microalga después del experimento de bioadsorción, pues ha liberado el medio nutritivo residual adherido dar paso a la adsorción de cromo. La formación de la capa nutritiva sobre la superficie de la microalga es la causante del aumento del pH hasta una unidad en las soluciones de agua residual y agua sintética por lo tanto explica la necesidad de usar soluciones

amortiguadoras para poder mantener el valor de pH durante el desarrollo del diseño experimental, la evaluación de la cinética y la capacidad de adsorción de las microalgas [5]. El efecto de este aumento de pH sobre la adsorción de cromo en la microalga se comentará en la **sección 4.4.2**.

La **Figura 4-12** presenta 2 esferas, la esfera a) es la formulación de PVA 15% + alginato 1% + microalga 3,3%; b) Esfera PVA 15% + alginato 1%.

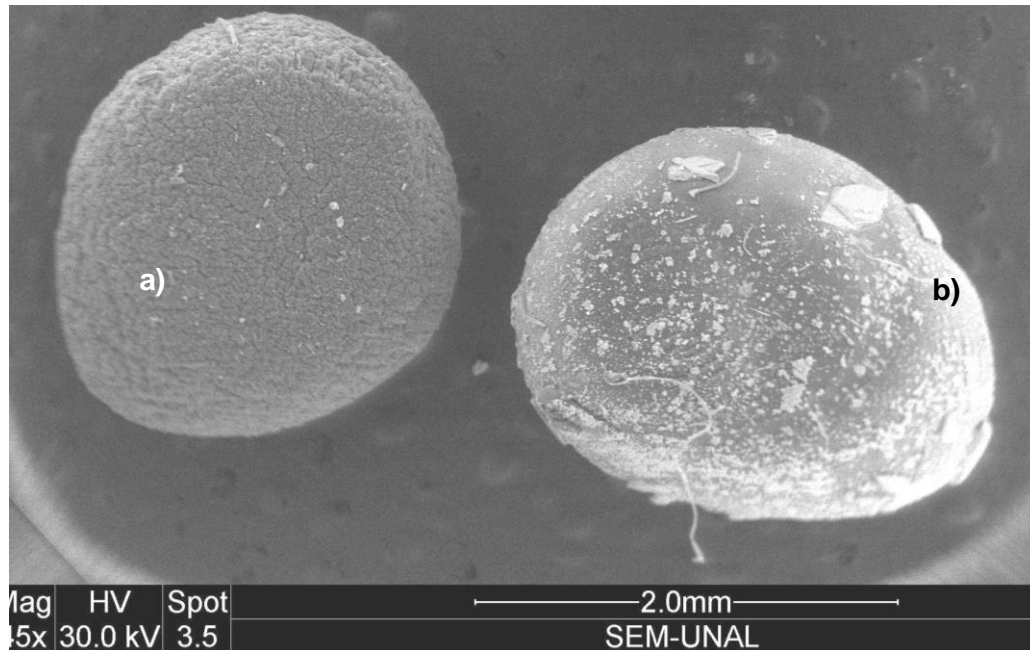


Figura 4-12: Esferas de PVA 15% + Alginato con biomaterial y sin él. Aumento 45x (2mm).

La superficie de la esfera a) es heterogénea, presenta poros y canales por donde puede ingresar la solución de agua sintética o de agua residual con cromo y adherirse a las microalgas contenidas en el interior de la esfera. La superficie de la esfera de alcohol polivinílico b) es lisa, no presenta el mismo acanalado y porosidad que presenta la esfera con microalga, sin embargo mediante esta imagen no se puede concluir que la esfera de alcohol polivinílico sea rígida.

La **Figura 4-13** presenta fotografías de una esfera de polímero sin microalga y en detalle su superficie. La fotografía b) corresponde a un acercamiento sobre la esfera de la fotografía a) y se puede observar que efectivamente la superficie es porosa, los poros son asimétricos, de tamaños diversos y diferentes profundidades. La determinación de

los parámetros como la forma, el área, tamaño entre otros, se determino mediante el software libre *ImageJ* que se encuentra en la página, <http://imagej.nih.gov/ij/index.html> [156] y el procesamiento estadístico fue desarrollado con la paquete de Herramientas de Análisis de *Microsoft Excel – Microsoft Office*®.

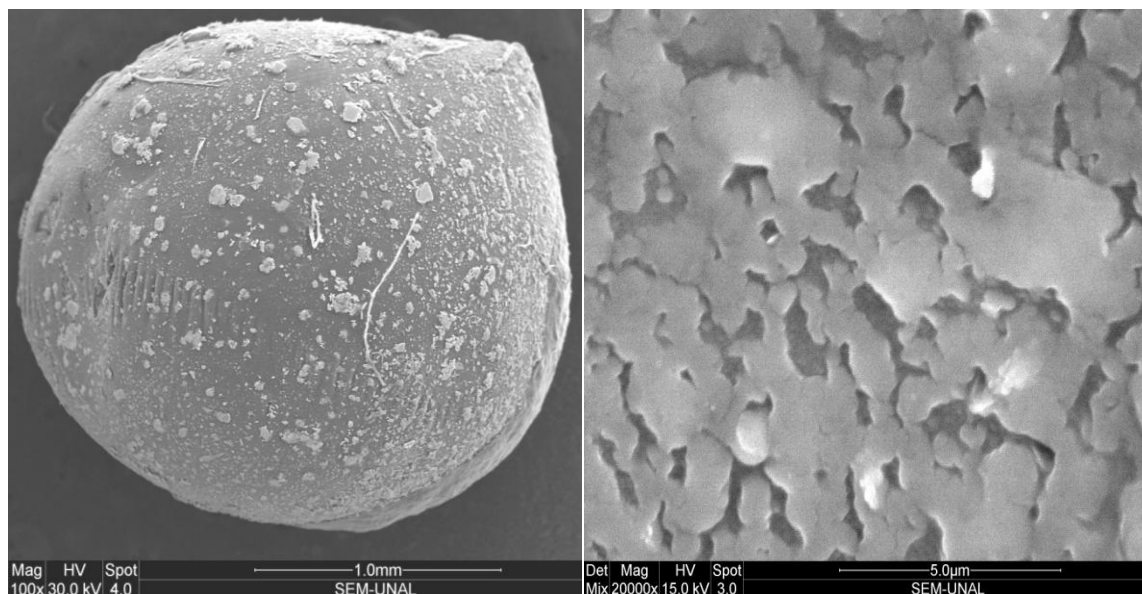


Figura 4-13: Esfera de PVA + alginato y su superficie, a) aumento 100x (1mm), b) aumento 20000x (5 micras)

El análisis estadístico indica la desviación estándar del tamaño de poro es bastante alta y el parámetro de esfericidad es bajo. La superficie presentó una porosidad superficial del 28% por lo tanto para una fracción de porosidad baja se esperaría que la adsorción de cromo por alga inmovilizada sea más lenta, como se comprobará más adelante en la **sección 4.5.3.**

Tabla 4-6: Parámetros de la porosidad superficial de una esfera de PVA + alginato.

Parámetro	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza 95%
Área μm^2 ³	0,7003	2,7224	0,11	21,84	0,6491
Perímetro μm	9,6388	25,1909	0,751	186,156	6,0065
Ancho μm	0,9620	1,7341	0,102	13,078	0,4135
Alto μm	0,9650	1,5775	0,153	12,037	0,3761
Esfericidad	0,1281	0,0966	0,008	0,450	0,0230

³ Um corresponde a la unidad de distancia en micras

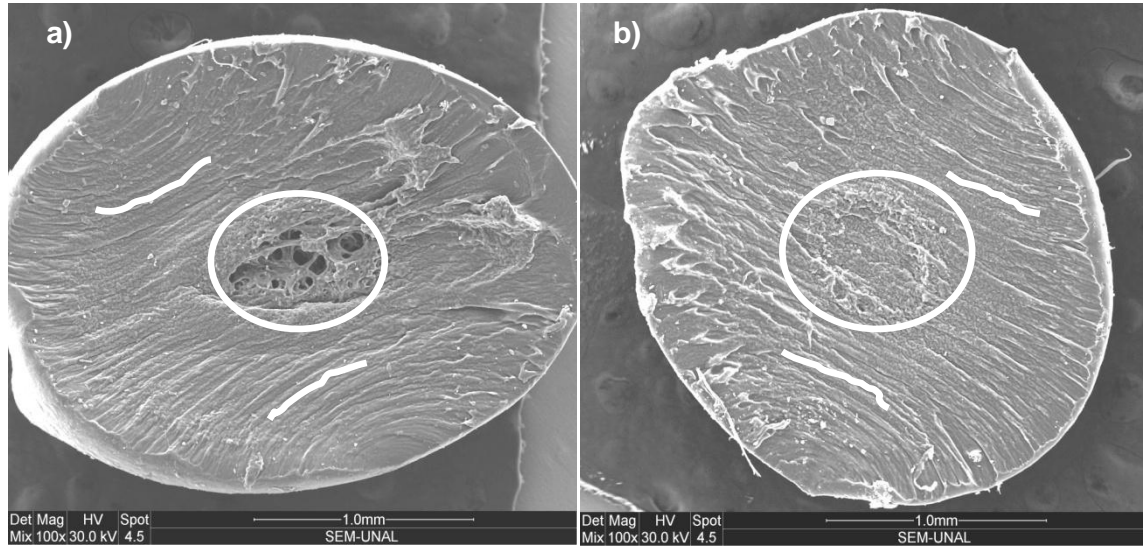
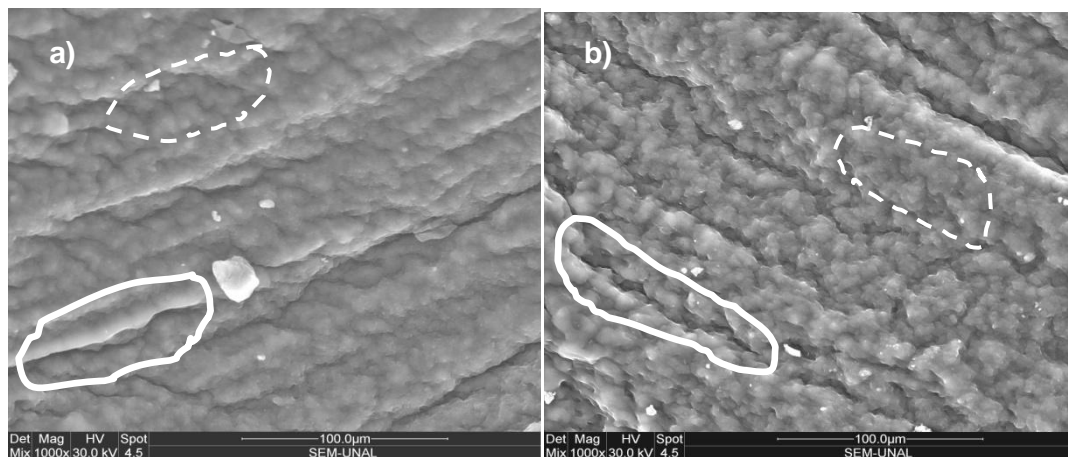


Figura 4-14: Corte transversal y estructura interna de las esferas de PVA + Alginato. A) y b) Aumento 100x (1mm).

La **Figura 4-14**, presenta el corte transversal de esferas con la formulación de PVA + Alginato. Las líneas blancas señalan el patrón de corte de la esfera, mientras que los círculos señalan el sector central donde se presenta una mayor porosidad. Esto puede atribuirse a que la esfera durante la fase de polimerización en ácido bórico y fosforilación, se entrecruza mayormente reduciendo el tamaño de poro superficial y limitando la entrada de solución de ácido y fosfato hacia el interior de la esfera. De esta forma como lo indica Chen y Houng [122], la estructura interna que recibió un tratamiento menos intensivo, presenta una mayor porosidad, facilitando la adsorción de cromo presente en la solución aunque la resistencia física y química en el interior sean menores.



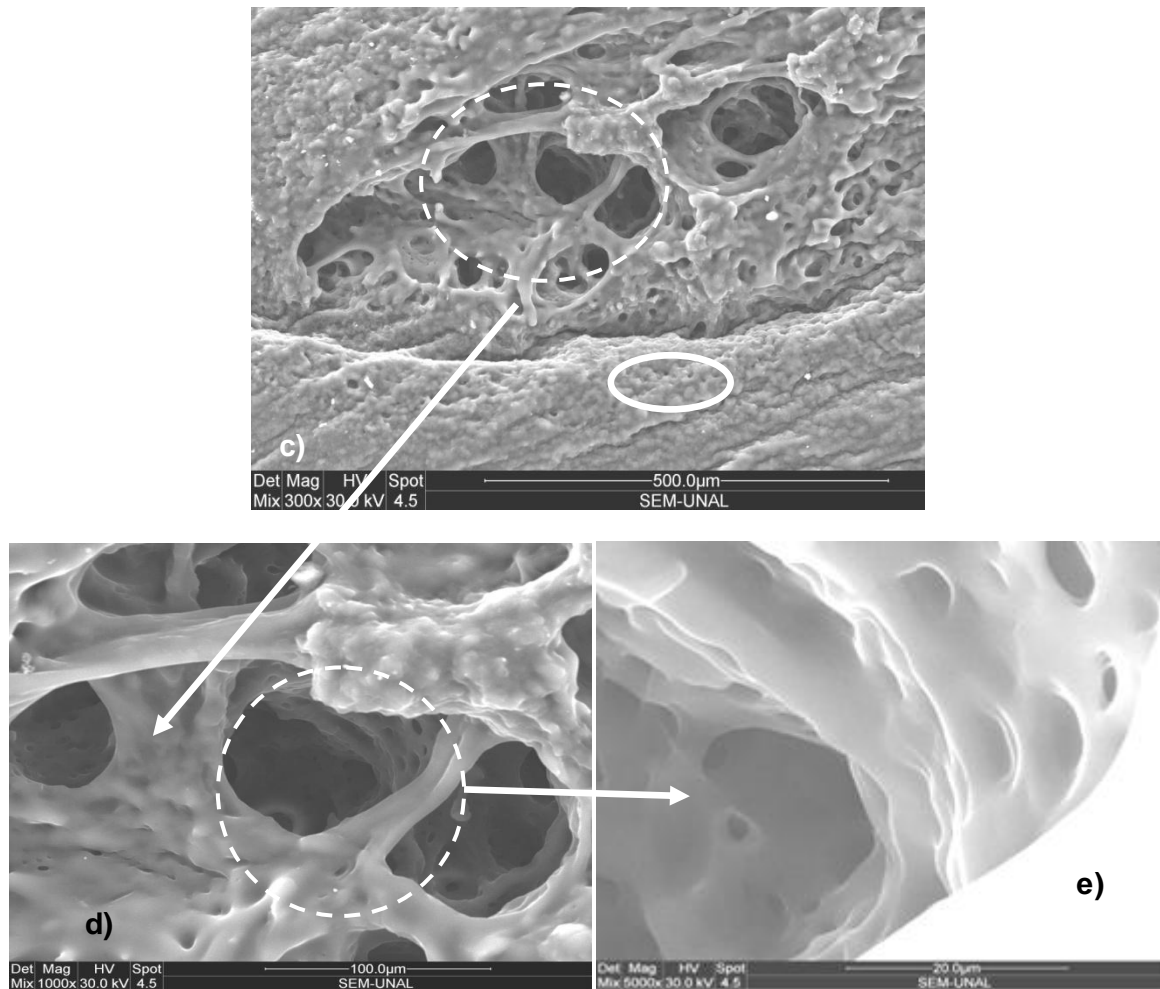


Figura 4-15: Detalle de las esferas de la Figura 4-14 a) y b) Sección intermedia ente el centro y la superficies de las esferas, c), d) y e) Aumento de 300x, 1000x y 5000x para el centro de la esfera a).

La **Figura 4-15**, presenta la sección que se encuentra entre el centro y la superficie de las esferas de la **Figura 4-14**. De esta sección se puede ver los canales o tuneles por los cuales se conduce la solución de cromo para ser adsorbida, estos están representados por secciones punteadas en las fotografías a) y b), mientras que los canales profundos pueden ser producto del corte, por lo tanto pueden no ser canales verdaderos y se encuentran representados las secciones continuas. Las fotografías c), d) y e) presentan la zona central de la esfera a) de la **Figura 4-14**. La fotografía c) permite diferenciar la porosidad entre la zona central y los alrededores (señalados en el ovalo punteado y el ovalo continuo). Las fotografías d) y e) presentan la estructura interna de la esfera polimérica, donde se puede apreciar los poros grandes comunicados por poros de tamaño pequeño hacia zonas cercanas a la superficie de la esfera

Tabla 4-7: Parámetros de porosidad al interior de la esfera de PVA y alginato. Zona central y alrededores de la zona central.

Parámetro	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza 95%
Zona central					
Área	526,284	1024,043	54,031	4796,153	249,784
Perímetro um	141,848	148,989	28,004	893,421	36,341
Ancho um	34,287	26,795	8,853	147,555	6,536
Alto um	23,307	18,961	5,059	90,219	4,625
Esfericidad	0,703	0,168	0,336	0,969	0,0410
Alrededores					
Área um ²	42,511	32,356	10,486	131,523	10,635
Perímetro um	32,170	15,455	16,429	88,211	5,080
Ancho um	9,153	4,217	2,530	22,766	1,386
Alto um	7,988	3,565	3,373	18,128	1,171
Esfericidad	0,593	0,170	0,279	0,927	0,056

La **Tabla 4-7** presenta la evaluación estadística de los parámetros de porosidad como área, perímetro o esfericidad. Se realizó la comparación entre el sector central y los alrededores de la fotografía c) de la **Figura 4-15** y se puede concluir que el área de poro de los alrededores en la zona central es mayor 60,7 veces que la porosidad en la superficie de la externa de la esfera de PVA + Alginato, a su vez, el área de poro en el centro de la esfera es 12,4 veces mayor que el área de poro de los alrededores, aunque los poros de la zona central no cuentan con los poros que presentan internamente y que se pueden observar en las fotografías d) y e) de la **Figura 4-15**.

La fracción de poro mediante el software *ImageJ*, no pudo ser determinada como en el caso de la **Figura 4-13** ya que la morfología y tamaño de todos los poros contenidos dentro de los poros mayores no se pueden apreciar y el programa solo reconoce los del área de corte, por otro lado, también existen partes acanaladas o estriadas que el programa reconoce como poro, sin que esto sea verdad, por lo tanto la fracción interna de poro debe ser calculada mediante otra técnica analítica.

La **Figura 4-16** y la **Tabla 4-8** presentan una esfera de PVA 15% + Alginato 1% con S. acutus inmovilizada y el resumen estadístico de los parámetros de porosidad superficial para la misma. El análisis de la dimensión y forma de los poros para esta superficie solo pudo realizarse de forma aproximada a diferencia del análisis estadístico realizado para la **Figura 4-13**. Esto, a causa de que la superficie cuenta con montes con una morfología compleja los cuales posiblemente oculten algunos poros o hacen que en varios sectores

aparezca un sombreado y el programa *ImageJ* no realiza un buen contraste en estos lugares, eliminando parte de los poros y acanalado allí presente o incluso asumiendo que aquel sector sombreado es un gran poro y adicionándolo a la estadística. Estos sectores fueron identificados y eliminados del análisis estadístico, sin embargo no fue posible dar el contraste adecuado sobre los sectores sombreados y los poros allí contenidos no se tomaron en cuenta. De esta forma tampoco puede establecerse la fracción porosa sobre la superficie de la esfera con microalga inmovilizada

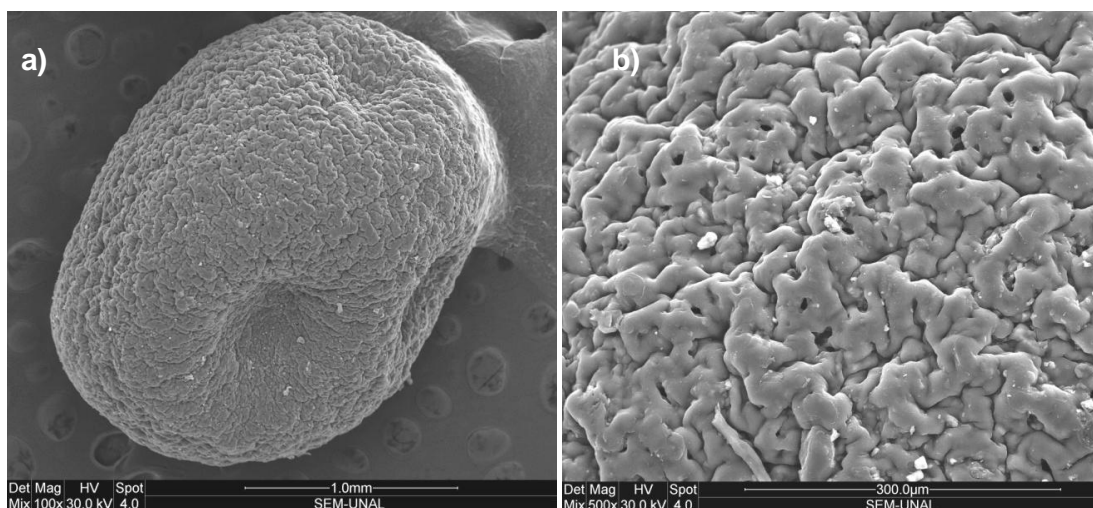


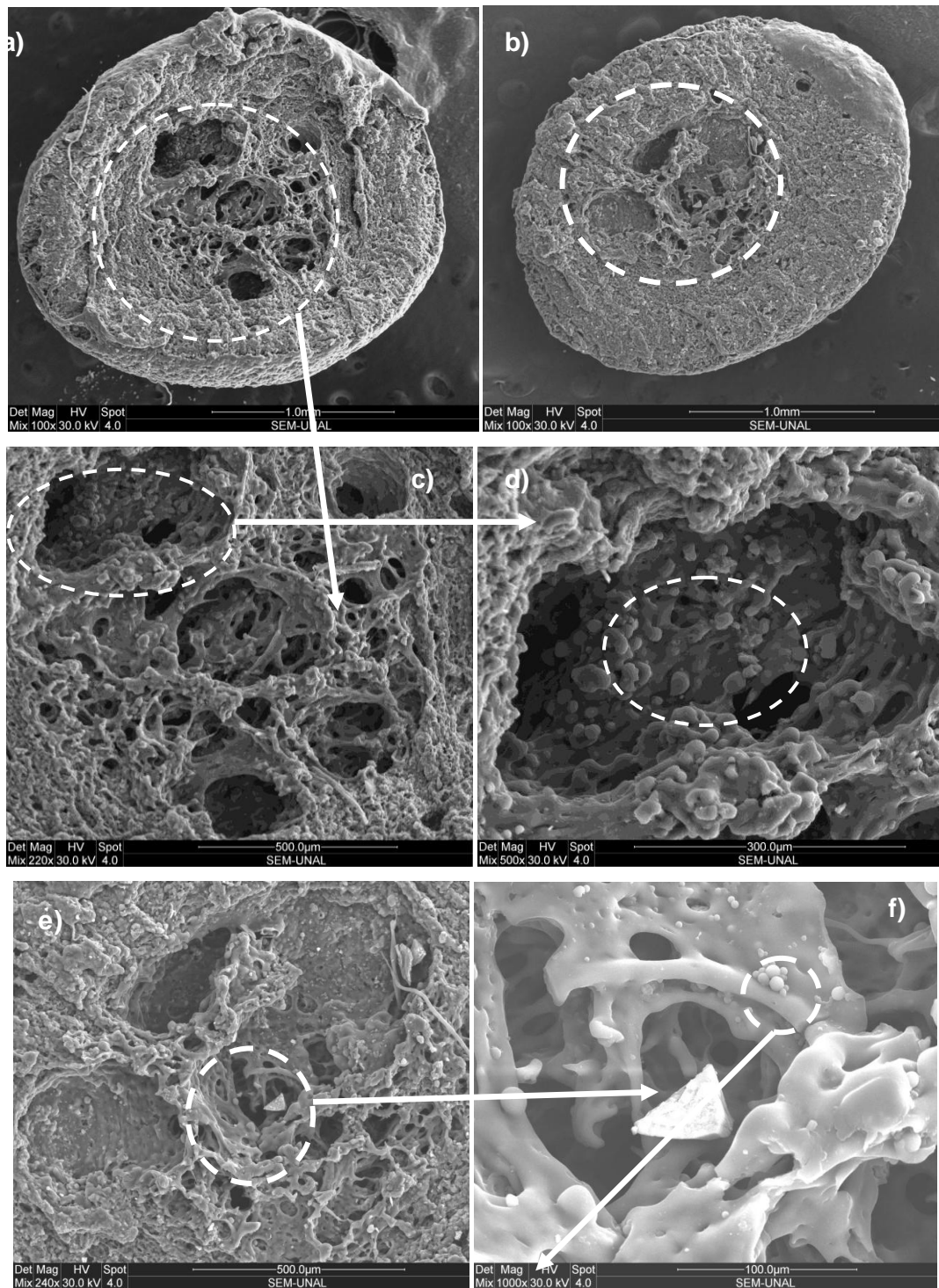
Figura 4-16: Esfera de PVA + alginato + *S. acutus* y su superficie a) Aumento 100x, b) Aumento 500x

A pesar de estas dificultades, se estimó que el tamaño de poro en la superficie de la esfera con microalga, es mayor 253,6 veces aproximadamente en comparación con el tamaño de poro de la superficie de la esfera sin microalga inmovilizada, por lo tanto, la porosidad de esta esfera se puede atribuir también a la microalga presente.

Tabla 4-8: Parámetros de la porosidad superficial de una esfera de PVA + alginato con *S. acutus* inmovilizada.

Parámetro	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza 95%
Área μm^2	166,579	864,835	5,127	4166,641	94,967
Perímetro μm	81,189	295,490	10,137	4595,169	32,448
Ancho μm	11,473	30,765	2,025	399,494	3,378
Alto μm	9,142	17,752	2,025	127,595	1,949
Esfericidad	0,502	0,175	0,108	0,971	0,019

La **Figura 4-17** presenta el corte transversal de dos esferas de PVA + Alginato con microalga inmovilizada. Estas también presentan un sector con tamaños de poro mayores a los encontrados en la superficie de estas esferas.



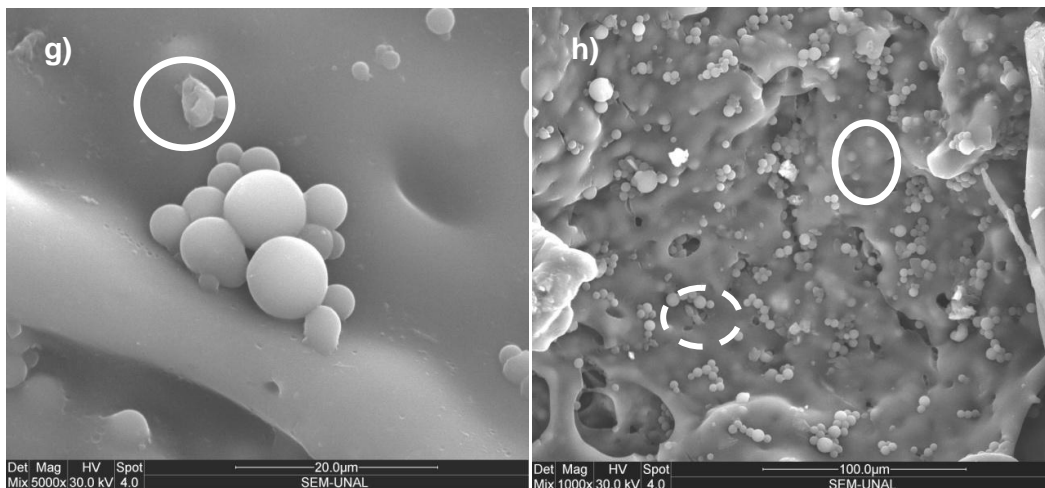


Figura 4-17: Interior de dos esferas de PVA + Alginato con microalga inmobilizada a) y b) Aumento 100x, c) y e) aumento de 220x, d) aumento de 500x, f) y h) aumento de 100x y g) aumento de 5000x.

La **Tabla 4-9** presenta el resumen estadístico de los parámetros de porosidad al interior de la esfera a) en la **Figura 4-17**. El centro de la esfera cuenta 5 poros grandes y dentro de estos poros, se encuentran contenidos otros de menor área. Estos poros grandes, junto con los más cercanos a la superficie de los mismos, dieron origen a la **Tabla 4-9** y comparando con el área promedio obtenida para la superficie de la esfera con microalga inmobilizada, los poros internos son 3,4 veces más grandes y su forma es muy variable. Sin embargo se aclara que este es un cálculo aproximado por las dificultades descritas para el análisis realizado sobre la superficie interna de las esferas de PVA + Alginato sin microalga y mediante esta técnica no se pudo establecer la fracción porosa en el centro de la esfera.

Tabla 4-9: Parámetros de la porosidad al interior de una esfera de PVA + alginato con alga inmobilizada.

Parámetro	Promedio	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	Intervalo de confianza 95%
Área μm^2	567,407	5802,989	5,248	119333,800	314,532
Perímetro μm	92,231	389,994	8,100	7206,749	21,138
Ancho μm	16,806	47,372	1,718	948,454	2,568
Alto μm	15,982	33,106	1,718	581,329	1,794
Esfericidad	0,516	0,178	0,038	0,981	0,010

Por otro lado, la técnica de microscopía si permitió distinguir la presencia de las microalgas inmobilizadas y además determinar el tamaño de estas. Las células esféricas de *S. acutus* tienen un radio promedio de 8,201 micras, mientras que la única célula de la

cual se puede distinguir su forma ovalada tiene de largo 7,94 micras y de 5,27 micras de ancho aproximadamente. Estas células se presentan en el interior de los poros de la zona central como el interior del ovalos punteados en las fotografías f), g) y h), adicionalmente, el ovalo continuo de la fotografía h) presenta una superficie redondeada en la estructura formada por la mezcla polimérica (PVA + Alginato), esta cuenta con el mismo tamaño de las esferas que la rodean pero no se encuentra bien definida, por lo cual se puede suponer que es una célula de microalga totalmente encapsulada en el polímero y esto valida la suposición de cubrimiento de sitios activos de la microalga durante la polimerización por lo cual se espera que la microalga inmovilizada adsorba menos cantidad de cromo en comparación con el alga libre (ver **sección** Isotermas de adsorción**4.5.2**).

Una observación adicional se presenta en la fotografía g), el ovalo continuo, presenta dos células de microalga, de la cual la más grande aparece rota. Esta ruptura permite la liberación de los pigmentos, organelos y componentes internos de la microalga y esto se puede observar en el color que toman las soluciones durante el proceso de bioadsorción. Estos componentes pueden captar cromo pero no se pueden separar con facilidad, reduciendo la capacidad del bioadsorbente para capturar el cromo en la solución de agua residual o sintética (ver **sección 4.5.2**).

Finalmente, la técnica de microscopia electrónica de barrido permitió obtener los siguientes resultados.

- Distinción de la superficie de microalgas en las partículas secas sin inmovilizar y reconocimiento de su forma y determinación de su tamaño.
- Distinción de las microalgas inmovilizadas en las esferas de alcohol polivinílico, reconocimiento de su forma y determinación de su tamaño.
- La superficie de las esferas con microalga inmovilizada es mucho más heterogénea y porosa en comparación con las esferas sin microalga, sin embargo no pudo determinarse la fracción porosa gracias a la complejidad de la superficie de la esfera con microalga.
- El área de poro de las esferas con alga y sin microalga aumenta de forma inversamente proporcional al radio de las esferas y su morfología es variada.

4.4 Determinación de la importancia de algunos parámetros en la remoción de cromo de aguas de curtiembre

4.4.2 Ejecución del diseño experimental

La remoción de cromo en agua sintética y agua residual del proceso de curtido de pieles, mediante alga libre y alga inmovilizada es afectada por diversas variables como pH, temperatura, concentración de alga, concentración de cromo, tamaño de partícula de la microalga o de la esfera de bioadsorbente, agitación, presencia de otros metales, tipo de agua, el tipo de alga entre otros. La selección de las variables se realizó según la indicación presentada por varios autores [5] [70] [157] [86] [158]. Los diseños experimentales ejecutados son los de Draper & Lin con cuatro variables y Box Benhken con tres variables (Ver **Capítulo 3**)

- *Criterios de selección de los niveles para las variables de estudio*

Los valores de pH en los cuales la bioadsorción de cromo trivalente es mayor se encuentran entre 4 y 6 a según diferentes investigadores [5] [42] [43] [44] [39] [41] [45] [46] y en aguas diluidas [4] [25] [32]. El pH en el agua residual fue ajustado a un intervalo de valores entre 3,66 – 5,34 a mediante la adición de hidróxido de sodio y ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (0,1 M – 6M) y en el agua sintética, se ajustó con las soluciones amortiguadoras, con la consecuencia adicional de la reducción o aumento de la concentración de cromo en ambas matrices acuosas a causa de la precipitación o redisolución del metal. De esta forma ambos tipos de agua han sido pretratados por un proceso fisicoquímico, sin embargo para evitar confusión con el tratamiento biológico, ambos tipos de agua seguirán llamándose como agua sintética y agua residual.

La eficiencia de precipitación básica del cromo se evaluó solo para agua residual a diferentes valores de pH, mediante espectrometría de adsorción atómica. El resultado de este proceso se muestra en la **Figura 4-18**. Luego del proceso de precipitación y redisolución, se separó el sólido de las matrices acuosas y se controló el pH para

mantenerlo los valores del diseño experimental indicados en la **Tabla 3-4** del **Materiales y Metodología**. La solución de agua sintética luego de la precipitación básica presentó mayor concentración de cromo en comparación con el agua residual, por lo tanto se realizó la evaluación del agua sintética en el mismo intervalo de pH, pero se trabajo en otro intervalo de concentración de cromo como lo presenta la **Tabla 3-4** (50 y 150 ppm para agua sintética y 10 a 30 ppm para agua residual).

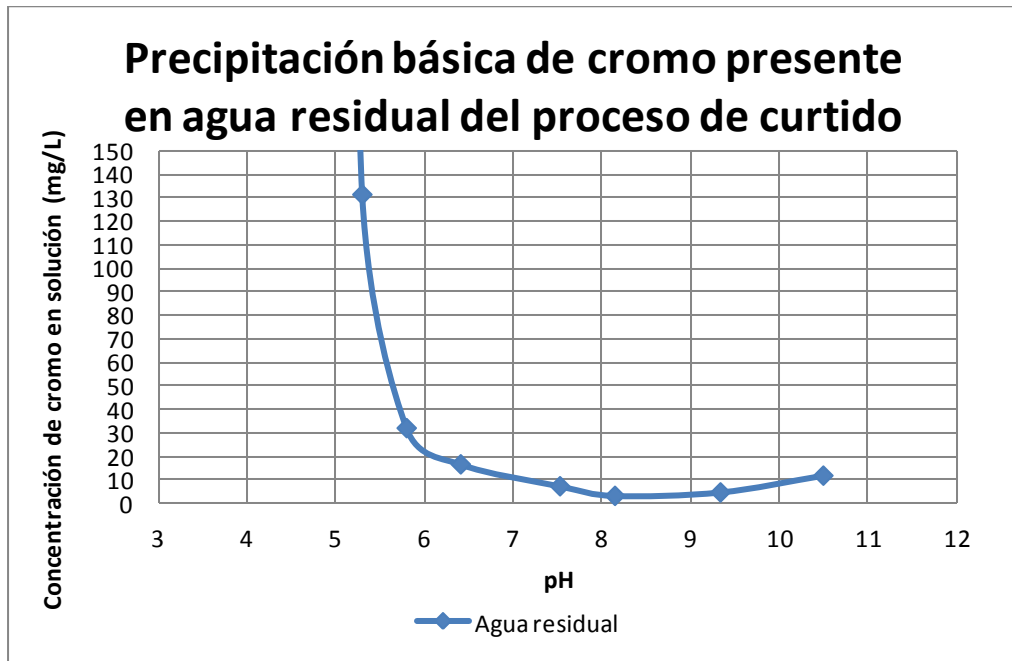


Figura 4-18: Pretratamiento del agua residual del proceso de curtido. Fuente: Autor.



a)

b)

Figura 4-19: Ensayo de precipitación básica del agua residual del proceso de curtido de pieles, a) solución de agua residual a valores de pH entre 3,7 a 5,4, b) solución de agua

residual a valores de pH entre 6 y 8. Ensayo realizado en el Laboratorio de Lubricantes del Departamento de ingeniería Química y Ambiental

El intervalo de temperatura seleccionado se encontró entre 23 y 31 °C, para evitar un costo energético adicional a los asociados a los diferentes procesos y operaciones durante la transformación de piel en cuero. El diseño experimental permitió identificar que en la temperatura de 27 °C se obtenía la mayor remoción dentro del intervalo señalado, en caso de haber obtenido mayor remoción a medida que aumentara la temperatura, habría sido necesario evaluar otro intervalo de temperatura, mayor al definido y sería necesario considerarlo dentro del costo energético asociado al tratamiento biológico. Finalmente, la selección de los niveles de la variable concentración de microalga, se realizó en base a la recomendación realizada por diferentes autores [123] [159] [160] [157] y la cantidad de alga obtenida en los cultivos realizados a lo largo de este estudio.

- *Respuestas obtenidas en los diseños experimentales*

Los resultados comparativos entre algas libres en medio sintético y agua residual pretratada, se presentan en la **Tabla 4-10**

Tabla 4-10: Variable respuesta al diseño experimental de Draper – Lin. Cromo en sobrenadante y porcentaje de remoción del metal por algas libres en diferentes tipos de agua⁴

Unidad experimental	Agua sintética				Agua residual			
	<i>C. vulgaris</i>		<i>S. acutus</i>		<i>C. vulgaris</i>		<i>S. acutus</i>	
	Cr ³⁺ sln mg/L	% R	Cr ³⁺ sln mg/L	% R	Cr ³⁺ sln mg/L	% R	Cr ³⁺ sln mg/L	% R
1	45,905	54,349	52,370	48,319	6,811	55,329	4,620	64,10
2	38,669	57,163	49,001	46,197	5,951	54,031	6,691	50,332
3	13,360	84,136	20,887	76,123	5,540	56,085	6,030	53,638
4	10,186	87,357	8,703	87,128	5,742	53,485	7,639	44,002
5	31,474	67,422	49,553	51,523	6,551	56,166	4,935	62,631
6	19,538	73,145	35,855	51,324	5,339	58,462	8,239	39,128
7	47,709	60,018	68,534	44,068	7,264	51,088	8,230	47,673
8	10,144	87,559	22,937	73,940	5,622	55,675	5,309	57,240
9	8,273	85,711	11,616	82,622	4,676	38,296	3,526	45,961
10	32,747	62,498	42,135	54,232	3,995	45,921	4,405	43,870
11	51,608	43,399	52,576	44,211	5,388	58,862	6,280	54,401

⁴ Cr sln es el cromo no adsorbido o precipitado en el alga, %R es el porcentaje de remoción respecto a la concentración inicial de cromo.

12	12,661	84,880	22,775	74,114	5,304	57,268	5,089	58,338
13	12,670	84,870	21,851	75,098	5,054	58,515	4,726	60,156
14	14,534	79,836	28,440	61,240	5,131	59,844	6,197	52,741
15	45,869	53,938	52,449	43,985	6,326	47,258	7,602	49,377
16	9,528	88,215	11,505	86,110	4,410	61,738	4,669	60,441
17	11,461	86,157	22,816	74,070	5,497	56,303	5,353	57,020
18	13,347	78,926	19,880	71,570	4,754	37,771	4,109	42,074
19	16,514	80,779	23,588	73,248	5,274	57,414	5,344	57,065
20	41,119	58,192	58,380	43,077	8,113	49,920	9,342	45,002
21	6,431	86,555	6,8519	85,750	3,529	57,460	3,404	58,567
22	54,077	46,529	58,013	42,919	8,346	49,190	5,846	59,189

La remoción de cromo de agua sintética y agua de curtiembre por efecto de la precipitación se presentan en la **Tabla 4-11**.

Tabla 4-11: Precipitación de cromo bajo los parámetros evaluados en los diseños experimentales (Controles negativos para diseño experimental de Draper & Lin)

Factores				Agua sintética		Agua residual	
X_1	X_2	X_{4s}^5	X_{4r}	Cromo en solución mg CrIII /L	% remoción	Cromo en solución mg CrIII /L	% remoción
23,3	4,5	93,9	20	97,356	2,644	13,179	34,104
25	4	104,5	25	117,937	1,720	20,643	17,428
25	5	74,8	15	77,419	3,226	10,420	30,531
27,5	3,66	93,9	20	98,334	1,666	17,160	14,199
27,5	4,5	93,9	20	98,357	1,643	16,757	16,214
27,5	4,5	52,4	11,3	59,300	1,166	10,022	11,306
27,5	4,5	130,6	28,3	125,525	3,442	21,722	23,245
27,5	5,34	93,9	20	98,200	1,800	16,439	17,803
30	4	74,8	15	79,418	0,728	14,108	5,947
30	5	104,5	25	117,051	2,457	20,593	17,627
31,3	4,5	93,9	20	99,807	0,193	15,778	21,111

Los resultados obtenidos para la remoción de cromo de agua de curtiembre por microalgas inmovilizadas, se presentan en la **Tabla 4-12**.

Tabla 4-12: Variable respuesta al diseño experimental de Box Behken. Cromo en sobrenadante y porcentaje de remoción del metal por algas inmovilizadas en agua residual

Unidad experimental	<i>C. vulgaris</i>		<i>S. acutus</i>	
	Cr ³⁺ mg/L	% Remoción	Cr ³⁺ sln mg/L	% Remoción
1	7,917	19,797	8,273	17,424
2	14,763	1,865	14,537	2,993
3	14,817	1,592	13,042	10,469
4	19,273	0,634	18,587	3,057
5	8,763	32,597	8,885	31,783
6	18,702	4,515	16,042	15,154
7	13,697	7,192	13,690	7,228
8	5,117	29,304	6,163	20,047
9	10,549	2,256	10,472	2,764
10	19,990	6,366	17,931	14,601
11	14,826	1,547	13,800	6,673
12	14,747	1,945	13,326	9,049
13	13,068	10,338	8,084	35,259
14	13,781	6,773	12,847	11,443
15	18,321	6,034	17,424	9,623
16	13,848	6,440	12,421	13,572
17	21,051	2,122	20,707	3,495
18	11,175	20,391	11,077	20,884
19	11,095	16,827	13,965	2,479
20	9,624	26,856	11,435	14,790

Para el diseño experimental de Box-Benhken con agua residual y alga inmovilizada se llevaron a cabo experimentos con controles negativos a la temperatura de 25°C y los resultados se presentan en **Tabla 4-13**

Tabla 4-13: Precipitación de cromo bajo los parámetros evaluados en los diseños experimentales (Controles negativos para diseño experimental de Box Behken)

Factores		Agua residual 25 °C	
X ₂	X _{4r}	Cromo en solución mg CrIII /L	% remoción
4,5	20	12,876	35,619
4	25	21,581	13,675
5	15	10,887	27,420
3,66	20	15,253	23,733
4,5	20	15,136	24,322
4,5	11,3	8,428	25,416
4,5	28,3	19,452	31,264
5,34	20	14,461	27,697
4	15	13,653	8,981

5	25	19,830	20,678
---	----	--------	--------

- *Observaciones generales.*

Los diseños de *Draper & Lin* y *Box Benhken* permitieron establecer el mayor porcentaje de remoción de cromo por bioadsorción. La **Tabla 4-14** presenta las condiciones donde se presentó esta máxima remoción para ambos tipos de agua, ambas especies de microalga y ambos estados de la microalga (libre e inmovilizada).

Tabla 4-14: Valores de los parámetros donde se presentó la mayor remoción de cromo por bioadsorción.

Parámetros de operación	Valores óptimos					
	Alga libre				Alga inmovilizada	
	Agua sintética		Agua residual		Agua residual	
	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Temperatura °C	27,5	27,5	27,5	25	25	25
pH	4,5	5,34	4,5	4,0	4,0	4,5
Concentración alga g L ⁻¹	2,34	1,5	2,34	2,0	2,0	2,34
Concentración cromo mg L ⁻¹	93,9	93,9	20	25	15	20
Agitación rpm	120	120	120	120	120	120
Máxima remoción %	88,2	87,1	61,7	64,1	32,6	35,3

A pesar de que el agua sintética presentaba una concentración de cromo superior a la concentración de cromo de agua residual, ambas especies de microalga libre removieron mayor cantidad de cromo presente en el agua sintética. Esto puede suceder, por la presencia de una concentración moderada de otros iones en el agua residual, que pueden ocupar los grupos funcionales de la microalga para la bioadsorción, limitando la adsorción de cromo por parte de la biomasa. Como la matriz de agua sintética presenta una cantidad limitada de iones, esta competencia es menor y por ello la remoción de cromo en agua sintética es mayor.

Otro motivo por el cual la remoción de cromo en ambas soluciones acuosas es diferente es la precipitación básica que sucede en el agua residual y es bastante importante dentro de los experimentos. La **Tabla 4-11** y **Tabla 4-13** presentan los porcentajes de remoción de cromo por precipitación, para agua sintética, la máxima remoción por este fenómeno es del 3,4% por lo cual podría inferirse que el cromo no adsorbido se encuentra casi

completamente en solución. La máxima remoción de cromo de agua residual por precipitación básica es del 34,1%, de esta forma el fenómeno de precipitación básica compite en la remoción de cromo de agua residual con el proceso de bioadsorción. La máxima remoción de cromo en agua sintética y en agua residual para *S. acutus* se presenta en condiciones diferentes sugiriendo una mayor interacción entre el cromo de agua residual y los sitios activos de la microalga a un menor valor de pH de la solución, mientras que la remoción de *C. vulgaris* es máxima bajo las mismas condiciones.

La remoción de cromo de agua residual por algas libres e inmovilizadas también presenta una diferencia significativa. Esto puede explicarse por una disminución de la actividad del bioadsorbente luego de la inmovilización, de esta forma la microalga capta menor cantidad de cromo en solución. Las causas que explican este comportamiento se expondrán con mayor profundidad en la **sección 4.5.2 Isotermas de adsorción**. La **Figura 4-20** presenta de forma esquemática la diferencia de remoción de cromo bajo las variables globales (tipo de agua, tipo de alga y estado de la microalga).

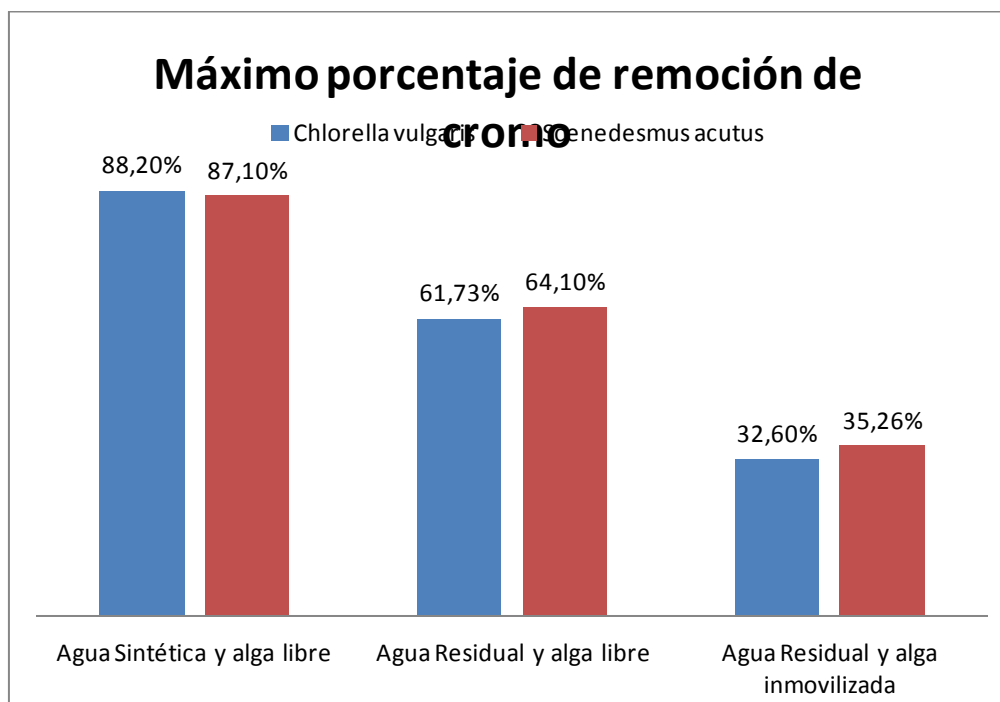


Figura 4-20: Remoción de cromo presente en diferentes tipos de agua, diferentes especies de microalga y diferentes estados de la misma.

La **Figura 4-20** también señala que *C. vulgaris* remueve mayor cantidad de cromo en agua sintética que *S. acutus*, sin embargo en agua residual con *S. acutus* libre e inmovil la remoción del metal es mayor. La posible diferencia en la remoción de cromo por cada microalga se realizó la prueba *t de Student* para comparar las medias poblacionales a partir de los datos experimentales de bioadsorción. Esta prueba supone que las varianzas poblacionales son iguales, para comprobarlo, se realizó la prueba de *Fisher*. En ambas pruebas, la hipótesis nula donde supone que las varianzas y las medias poblacionales son iguales, la hipótesis alterna supone lo contrario indicando que la remoción de cromo es mayor en alguna especie de microalga y esta sería la especie que sería más útil en el proceso de bioadsorción.

La **Tabla 4-15** presenta el resumen estadístico de las pruebas de *Fisher* y *t de Student* para la remoción de cromo de agua sintética, residual y residual con alga inmovilizada. Las varianzas poblacionales para los diferentes sistemas de remoción son iguales pues la relación de las varianzas es menor al valor de F crítico. Otro criterio es el valor P o la probabilidad de que el valor de F crítico sea mayor que el valor F que se pueda obtener para un conjunto de datos como el que se esta evaluando. Los valores P de la prueba de Fisher para cada sistema de remoción son mayores al nivel de significancia ($\alpha = 0,05$), esto quiere decir que es probable que F crítico sea mayor que el valor de F para la población de datos (Valor F = 0,853 vs F crítico = 4,35 y Valor F = 0,868 vs F crítico = 4,41) y por lo tanto no hay evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, de esta forma las varianzas poblacionales son iguales.

Tabla 4-15: Pruebas de Fisher y t de Student para identificar la diferencia en la cantidad de cromo adsorbida por cada microalga

Sistema de remoción	Prueba de Fisher para varianzas iguales		Prueba de t de Student para medias muestrales iguales		Curtosis estandarizada
	Valor F	Valor P	Valor t	Valor P	
Alga libre – agua sintética	0,853	0,719	1,926	0,061	C. vulgaris = -1,164
					S. acutus = -1,609
Alga libre – Agua residual	0,787	0,587	0,288	0,775	C. vulgaris = -1,155
					S. acutus = -1,067
Alga inmóvil – agua residual	1,242	0,641	0,771	0,445	C. vulgaris = -0,124

					S. acutus = 0,953
--	--	--	--	--	----------------------

El valor t crítico para los datos experimentales de remoción de cromo de agua sintética y residual por microalgas libres es 2,086 y el valor t crítico para los datos experimentales de remoción de cromo de agua residual por microalgas inmovilizadas es 2,101. El análisis de igualdad de medias poblacionales es similar al análisis de igualdad de varianzas poblacionales, el valor t, en todos los casos es menor y el valor p para la prueba t de Student siempre es mayor al nivel de significancia, por lo tanto en ninguno de los tres sistemas de remoción de cromo se rechaza la hipótesis nula. De esta forma se concluye que no hay evidencia estadística que indique que alguna de las dos especies de microalgas evaluadas como bioadsorbentes de cromo es más efectiva y se pueden usar ambas sin preferencia en los procesos de bioadsorción.

- *Determinación del modelo estadístico de remoción de cromo por bioadsorción*

El porcentaje de remoción de cromo se puede determinar mediante un modelo estadístico que reúne las variables que influyen en la respuesta. Este es un modelo de regresión que incluye el efecto de cada factor o variable y los efectos combinados dobles. La **Ecuación 4-5** presenta la formulación general del modelo estadístico:

Ecuación 4-5

$$Y_j = A_{0j} + A_{1j}X_1 + A_{2j}X_2 + A_{3j}X_3 + A_{4j}X_4 + A_{1-1j}X_1^2 + A_{1-2j}X_1 * X_2 + A_{1-3j}X_1 * X_3 + A_{1-4j}X_1 * X_4 + A_{2-2j}X_2^2 + A_{2-3j}X_2 * X_3 + A_{2-4j}X_2 * X_4 + A_{3-3j}X_3^2 + A_{3-4j}X_3 * X_4 + A_{4-4j}X_4^2$$

Para la bioadsorción de cromo en alga inmovilizada el modelo estadístico es el siguiente:

Ecuación 4-6

$$Y_j = A_{0j} + A_{2j}X_2 + A_{3j}X_3 + A_{4j}X_4 + A_{2-2j}X_2^2 + A_{2-3j}X_2 * X_3 + A_{2-4j}X_2 * X_4 + A_{3-3j}X_3^2 + A_{3-4j}X_3 * X_4 + A_{4-4j}X_4^2$$

Donde la variable respuesta es Y, X_i son las i variables independientes o factores, A_{ij} son los coeficientes de regresión de los i factores para los j diseños experimentales. La **Tabla 4-16** presenta el ajuste del modelo estadístico aplicado a la identificación de las variables o factores importantes en la remoción de cromo por las microalgas libres. Los modelos para la remoción de cromo en agua sintética y en agua residual por parte de ambas

microalgas, es cercano al 100 % indicando que el modelo ajustado explica la variabilidad en los datos obtenidos de forma experimental. La cuarta columna presenta el error estándar que es la desviación estándar de los residuos entre los datos experimentales y el modelo y es bajo para todos los casos.

Tabla 4-16: Ajuste del modelo estadístico para la remoción de cromo en agua residual y sintética por ambas especies de alga libre e inmovilizada.

Tipo de agua	Especie de alga	R ²	Error estándar	Durbin Watson
Agua sintética	<i>C. vulgaris</i>	95,99%	5,23	1,548 (P=0,1151)
	<i>S. acutus</i>	96,12%	5,57	2,46394 (P=0,7096)
Agua residual	<i>C. vulgaris</i>	94,59%	2,93	2,553 (P=0,773)
	<i>S. acutus</i>	99,19%	2,50	2,28271 (P=0,5897)
Agua residual	<i>C. vulgaris</i> inmovil	93,92%	3,48	2,1968 (P=0,6838)
	<i>S. acutus</i> inmovil	92,38%	3,50	2,28558 (P=0,7479)

La última columna es el estadístico de Durbin y Watson. Indica si los datos experimentales dan lugar a errores correlacionados entre sí o son independientes y se encuentran aleatoriamente distribuidos. En caso de autocorrelación, los datos generan una tendencia que puede llevar a conclusiones sesgadas, los estimadores son poco eficientes y no determinan la varianza mínima en el modelo obtenido. Por lo tanto las pruebas de contraste como *t de student* y *Fisher* pueden proyectar conclusiones erróneas [161] [162] . Para todos los casos, el estadístico de Durbin y Watson señala la inexistencia de autocorrelación, revelando que los errores se encuentran aleatoriamente distribuidos y que el análisis de varianza para este caso muestra resultados válidos. La **Tabla 4-17** y la **Tabla 4-18** presentan los coeficientes de regresión del modelo estadístico para la bioadsorción de cromo en aguas de curtiembre y agua sintética por las microalgas libres e inmovilizadas.

Tabla 4-17: Coeficientes de regresión del modelo estadístico de regresión para los ensayos de bioadsorción de cromo con algas libres

Factor	Coeficiente	Agua sintética		Agua residual	
		<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Constante	A _{0i}	-2557,16	-2548,9	-46,528	478,285

X_1	A_{1j}	120,506	121,198	29,331	-9,569
X_2	A_{2j}	328,73	240,831	-117,270	-120,340
X_3	A_{3j}	29,714	42,022	-8,110	-65,384
X_4	A_{4j}	4,150	7,852	-1,983	3,715
X_1^2	A_{1-1j}	-1,456	-1,709	-0,699	-0,528
X_1X_2	A_{1-2j}	-5,160	-2,201	3,207	7,702
X_1X_3	A_{1-3j}	0,132	0,191	0,0964	2,245
X_1X_4	A_{1-4j}	-0,202	-0,209	-0,279	0,0528
X_2^2	A_{2-2j}	-22,910	-14,655	-2,204	-8,693
X_2X_3	A_{2-3j}	0,752	2,091	-0,375	1,500
X_2X_4	A_{2-4j}	0,473	-0,277	2,314	-1,084
X_3^2	A_{3-3j}	-12,549	-13,969	0,220	0,072
X_3X_4	A_{3-4j}	0,143	0,002	0,524	0,252
X_4^2	A_{4-4j}	-0,007	-0,008	-0,049	-0,033

Tabla 4-18: Coeficientes de regresión del modelo estadístico de regresión para los ensayos de bioadsorción de cromo con algas inmovilizadas

Factor	Coeficiente	Agua residual	
		<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Constante	A_{0j}	674,560	217,233
X_2	A_{2j}	-225,431	-54,697
X_3	A_{3j}	7,595	9,482
X_4	A_{4j}	-14,364	-7,850
X_2^2	A_{2-2j}	19,487	2,239
X_2X_3	A_{2-3j}	3,017	-3,956
X_2X_4	A_{2-4j}	1,973	1,653
X_3^2	A_{3-3j}	1,762	12,788
X_3X_4	A_{3-4j}	-1,028	-0,751
X_4^2	A_{4-4j}	0,136	0,019

4.4.3 Factores que afectan la bioadsorción de cromo

El modelo estadístico de regresión predice el porcentaje de remoción de cromo por las microalgas teniendo en cuenta las variables involucradas en el proceso de bioadsorción. Sin embargo el análisis de varianza realizado para cada diseño experimental permite identificar las variables que son realmente significativas dentro este fenómeno.

- *Algas libres, agua sintética y agua residual*

La **Figura 4-21** y la **Figura 4-22** presentan los diagramas de Pareto sobre la importancia de los efectos en la bioadsorción de cromo en agua sintética y agua residual (pretratadas con NaOH) con ambas microalgas libres. La variable A, corresponde a la temperatura, la

variable B, es el pH, la variable C, es la concentración de microalga y la variable D, corresponde a la concentración de cromo. Las demás barras representan los efectos combinados o dobles de estas variables en la bioadsorción del metal. La línea vertical representa el 5% de significancia y las barras que sobrepasan esta línea son los factores unitarios o combinados que presentan relevancia estadística

Diagrama de pareto estandarizado para remoción de cromo por *C. vulgaris*

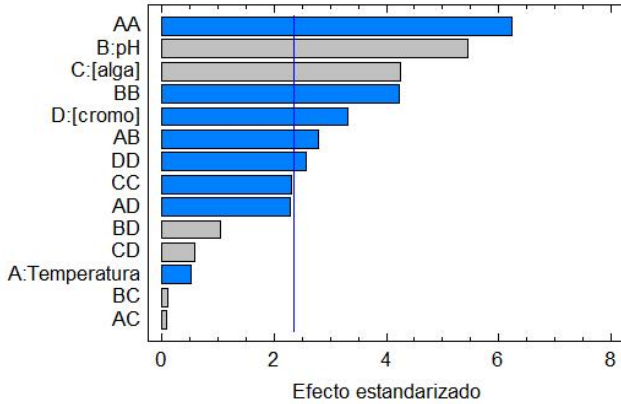


Diagrama de Pareto estandarizada para remoción de cromo por *S. acutus*

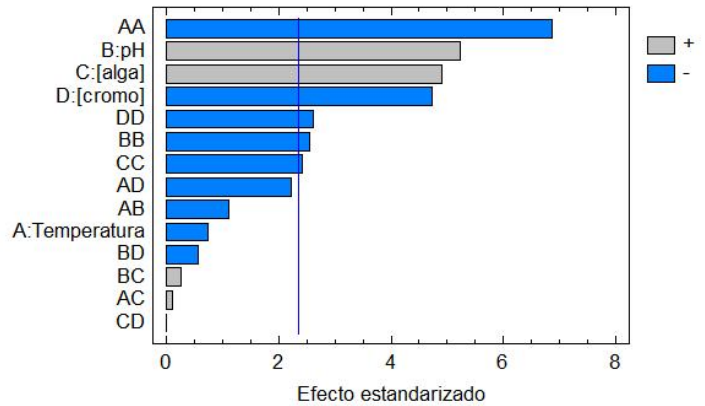


Figura 4-21: Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua sintética por *C. vulgaris* y *S. acutus*.

Las variables experimentales más significativas estadísticamente son el pH y la concentración de microalga. Para la remoción de cromo en agua sintética, estos efectos son positivos, pues al aumentar el valor de pH de la solución y la concentración del alga, mayor cantidad de cromo se adsorbe, sin embargo el valor de pH presenta un efecto negativo en la remoción de cromo de agua de curtiembre. Este comportamiento ambigüo se debe a los siguientes aspectos

- El pH determina la carga iónica de los sitios activos en la superficie de la microalga que pueden atraer o repeler los metales en solución. Los grupos carboxilo, hidroxilo y sulfonatos, se desprotonan y de esta forma atrae los cationes metálicos [5] [70] [159] [160] [114]. Sin embargo el incremento del pH, aumenta la importancia del fenómeno de precipitación del metal por lo cual reduce la cantidad de cromo que se adhiere a la microalga. Además el aumento de la cantidad de sodio, incrementa la competencia entre este y el cromo, por lo sitios activos, aunque el sodio no forme enlaces fuertes con los grupos funcionales de la superficie de la microalga.

- La cantidad de material bioadsorbente es un factor importante pues al incrementar la cantidad de biomasa, aumenta la cantidad de grupos funcionales y mayor cantidad de cromo puede ser removido de la solución acuosa [86]

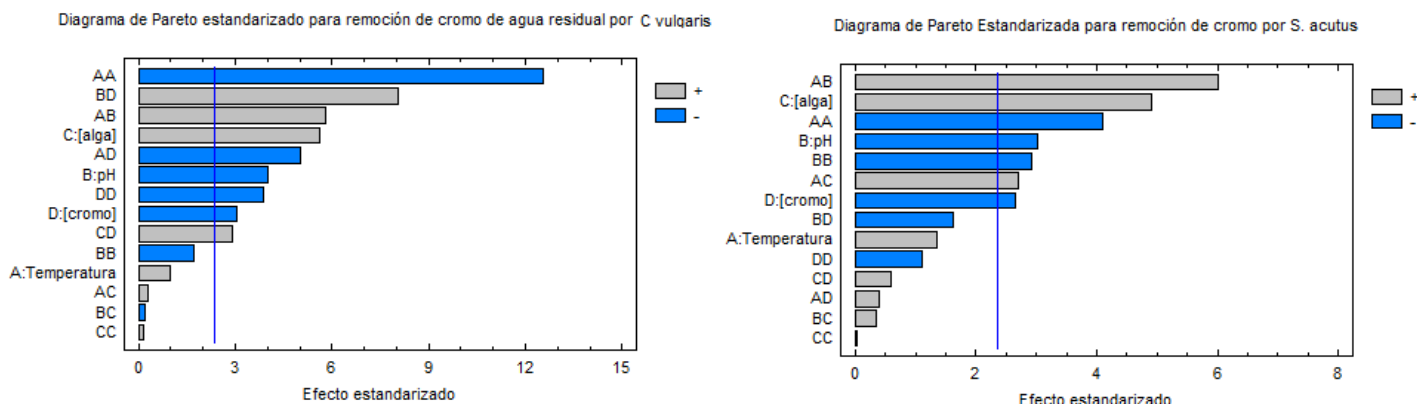


Figura 4-22: Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* y *S. acutus*.

La concentración inicial de cromo también presentó un efecto significativo negativo en la bioadsorción de cromo presente en ambas matrices acuosas sobre ambas especies de microalga, señalando que al aumentar la concentración inicial del metal, menor cantidad puede ser removida. A pesar de aumentar la fuerza motriz de la bioadsorción, solo una fracción de ellos es adsorbida y el resto puede repelerse entre sí al acercarse a los sitios activos.

La temperatura en ninguno de los diseños experimentales de remoción de cromo por alga libre, presentó un efecto significativo según el análisis de varianza de la **Figura 4-21** y **Figura 4-22**, a pesar de esto, la temperatura tiene un efecto negativo en la remoción de cromo de agua sintética por parte de las dos microalgas, mientras que en agua residual el efecto es contrario. También se puede observar en la **Figura 4-23** y la **Figura 4-24** que la remoción de cromo de agua sintética se encuentra entre el 45 y 59% en las temperaturas extremas (23 °C y 31 °C), mientras que a la temperatura de 27 °C, se logra una remoción de cromo del 77 al 85%. Por lo tanto hay una diferencia en remoción entre el 23 y 33%, considerándose como una diferencia significativa. En el caso del agua residual, la mínima remoción de cromo es del 44% en las temperaturas extremas y la mayor remoción es cercana al 60% por ambas especies de microalga a la temperatura de 27 °C para *C. vulgaris* y 25 °C para *S. acutus*.

Esto posiblemente se debe al incremento en la difusividad del metal al aumentar la temperatura y este fenómeno mejora la adsorción de cromo si el paso controlante es la difusión [163]. Después de los 27°C (y los 25°C para remoción de cromo de agua residual por *S. acutus*), la reducción en la remoción de cromo puede ser ocasionado por una posible tendencia del cromo a escapar a la fase acuosa, desactivando o dañando los sitios activos del bioadsorbente por ruptura de los enlaces y la debilidad entre las fuerzas de adsorción entre la biomasa y el metal Figura 4-23 [164].

La remoción de cromo de agua sintética y agua residual por ambas microalgas presentaron otros efectos significativos combinados. El efecto doble de la temperatura (AA), es negativo y es el más significativo entre todos los efectos evaluados en el diseño experimental. Indica que la ruptura de los enlaces entre el cromo y el sitio activo a causa del aumento en la temperatura es un fenómeno mucho más importante que el incremento de la difusividad del cromo en la solución.

El efecto doble del pH (BB) es negativo a causa de la formación de hidróxido de cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ que precipita y no puede ser adsorbido por la microalga disminuyendo la concentración de cromo en la solución y dejando otros iones libres para adsorberse como el sodio, potasio y magnesio que no han precipitado y que se encuentran en mayor proporción dentro de la solución, por lo tanto pueden ser más afines a los sitios activos que el cromo [5]. El efecto doble de pH es importante en la remoción de cromo agua sintética por ambas especies de microalga y en la remoción de cromo de agua residual por parte de *S. acutus* como se presenta en la **Figura 4-21** y **Figura 4-22**, mientras que para *C. vulgaris* no es significativamente importante posiblemente por una mayor selectividad de sus grupos funcionales por lo iones de cromo en comparación con *S. acutus*.

Otros factores combinados importantes en la remoción de cromo de agua sintética y residual por las dos microalgas, son: la temperatura – pH (AB), la concentración de alga (CC), la concentración de cromo (DD), la temperatura – concentración de microalga (AC), la temperatura – concentración de cromo (AD), el pH – concentración de cromo (BD) y la concentración de alga – concentración de cromo (CD). Al elevar la temperatura y el pH, los iones hidrógeno se desprenden fácilmente de los grupos funcionales de la superficie de la microalga y permite la adsorción de los iones de cromo. Por otro lado, un alto contenido de microalga puede conllevar a una menor remoción de cromo por gramo de

microalga usada que puede deberse a una reducción en el área superficial de la misma a causa de un incremento en las interacciones electrostáticas en las células que hacen que se aglomeren [70] [111]. El incremento de la concentración de cromo aumenta la relación de cromo y otros cationes en comparación con los sitios activos disponibles por lo tanto disminuyen la capacidad de adsorción.

El efecto combinado entre la temperatura y la concentración de alga (AC), es un efecto negativo significativo en el proceso de remoción de cromo en agua residual para *S. acutus*, posiblemente porque la mayor temperatura fomenta las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de las microalgas. De la misma forma, al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad y la difusión del cromo y de otros compuestos promoviendo mayor repulsión entre los iones y aumentando su competencia. Esto dificulta la llegada del cromo a los sitios activos en la superficie del alga y por ello la interacción de temperatura – concentración de cromo es significativamente negativa para *C. vulgaris*.

El efecto combinado entre el pH y la concentración de cromo se debe al incremento directamente proporcional de otros iones con el incremento de la concentración de cromo, sin embargo este disminuye en la solución al aumentar el valor de pH y por esto menor cantidad de cromo se adhiere a la microalga. El efecto positivo de la concentración de microalga con la concentración de cromo se debe al incremento de la adsorción de cromo por mayor disponibilidad de sitios activos y por una mayor fuerza motriz debido a la mayor concentración de cromo en la solución.

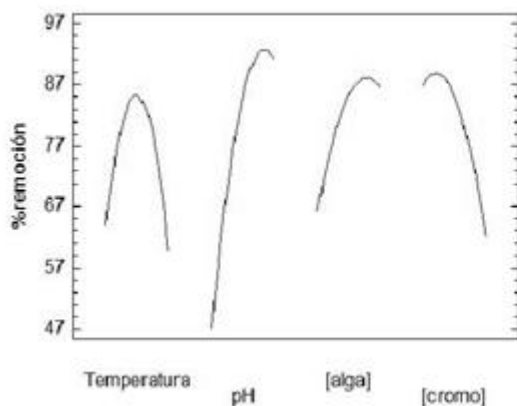
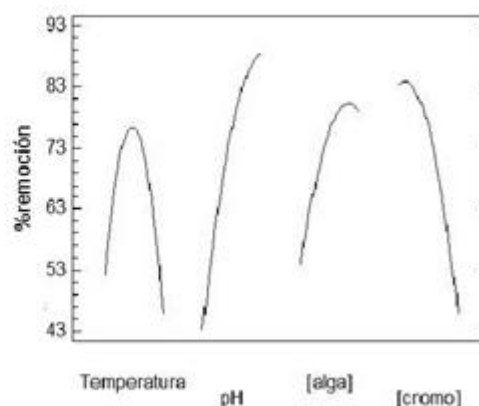
Gráfica de Efectos Principales para remoción de cromo por *C. vulgaris*Gráfica de Efectos Principales para remoción de cromo por *S. acutus*

Figura 4-23: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua sintética por *C. vulgaris* y *S. acutus*.

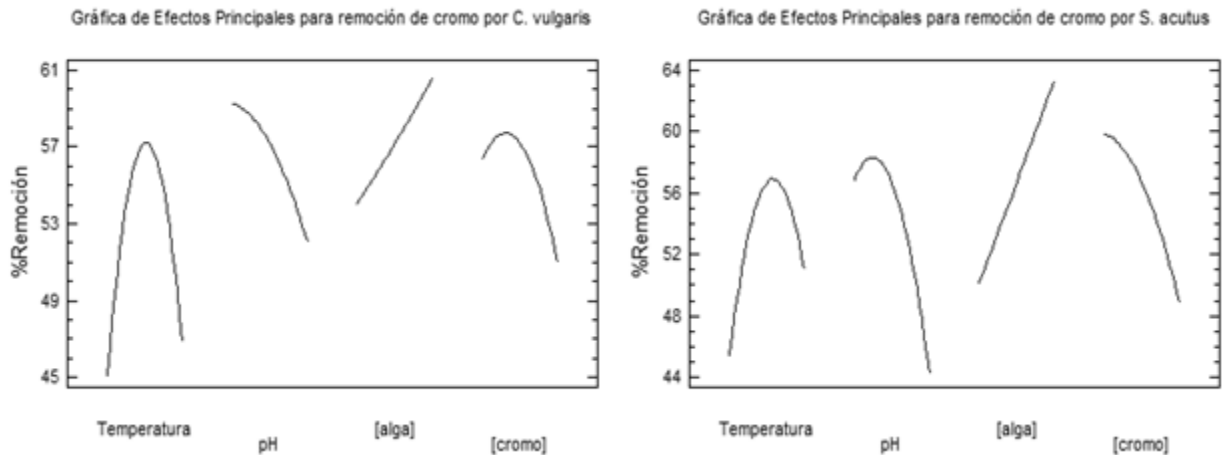


Figura 4-24: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* y *S. acutus*.

- *Algas inmovilizadas y agua residual*

La **Figura 4-25** presenta el diagrama de Pareto de importancia de factores para ambas algas inmovilizadas en alcohol polivinílico 15% + alginato 1%. Al eliminar la temperatura como variable en el análisis estadístico, las variables se renombran así: La variable A, corresponde al pH, la variable B, es la concentración de microalga y la variable C, corresponde a la concentración de cromo. Se puede observar de esta figura que los tres factores evaluados son significativamente importantes. En el caso de la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* inmovil, la variable más importante es la concentración de cromo y esta tiene un efecto negativo en la bioadsorción, mientras que la concentración de microalga tiene un efecto positivo y es la variable más importante en la remoción de cromo de agua residual por *S. acutus* inmóvil.

Al eliminar la temperatura como variable, también eliminó la importancia de sus factores combinados que explicaban parte de la variación del porcentaje de remoción de cromo en algas libres, sin embargo la consecuencia de esta eliminación se puede observar en la **Tabla 4-16** donde el coeficiente de determinación R^2 es menor al 95%. Los factores dobles de pH (AA), concentración de microalga (BB), concentración de cromo (CC) y pH – concentración de cromo también aparecen como variables estadísticamente

significativas en el proceso de adsorción biológica. Los demás factores combinados no son relevantes estadísticamente, esto no quiere decir que no sean importantes, pero la variación en la respuesta del porcentaje de remoción de cromo se explica en menor medida por estas variables.

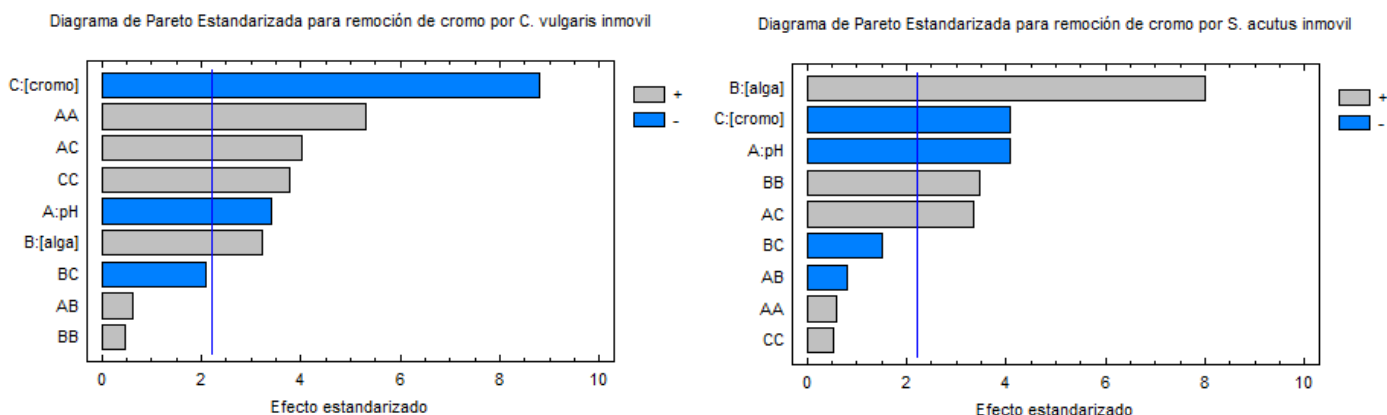


Figura 4-25. Significancia de los efectos sobre la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* y *S. acutus* inmoviles.

En el proceso de bioadsorción de cromo de agua residual por ambas algas inmovilizadas, el factor doble de pH (AA) tiene un efecto positivo a diferencia de los resultados obtenidos en la bioadsorción de cromo en ambas matrices acuosas y alga libre y de la tendencia del efecto simple de esta variable para la adsorción de cromo por microalgas inmovilizadas. Esto se debe a que el incremento del pH promueve la desprotonación de los grupos funcionales del alga y los hace muy reactivos y selectivos al metal pesado, por lo tanto la precipitación básica y la presencia de otros cationes tienen un efecto menor.

El aumento en la concentración de cromo tiene efecto contrario en la remoción de cromo por parte de ambas microalgas inmovilizadas. Para *C. vulgaris* inmóvil, el aumento de la concentración de cromo tiene un efecto positivo que implica un aumento en la fuerza motriz en la bioadsorción de cromo mientras que para *S. acutus* inmóvil, el incremento en la concentración de cromo es negativo pues es posible que los grupos funcionales de la superficie de la microalga sean más selectivos a otros iones que también se hayan presentes en el agua residual y que aumentan con el incremento en la concentración de cromo.

Este incremento de la fuerza motriz combinada con la desprotonación de los sitios activos explica el efecto positivo de los factores combinados de pH – concentración de cromo (AC). Una alta concentración de microalga tiene un efecto positivo en la adsorción de cromo por que el alga al encontrarse inmobilizada no presenta el mismo efecto de aglomeración por efectos electrostáticos como sucede con el alga libre por lo tanto al aumentar la concentración de microalga, hay más sitios activos y aumenta el área superficial disponible para la bioadsorción. La **Figura 4-26** presenta el efecto positivo del pH y la concentración de microalga en la remoción de cromo de cromo por bioadsorción, mientras que la concentración de cromo presenta un efecto negativo.

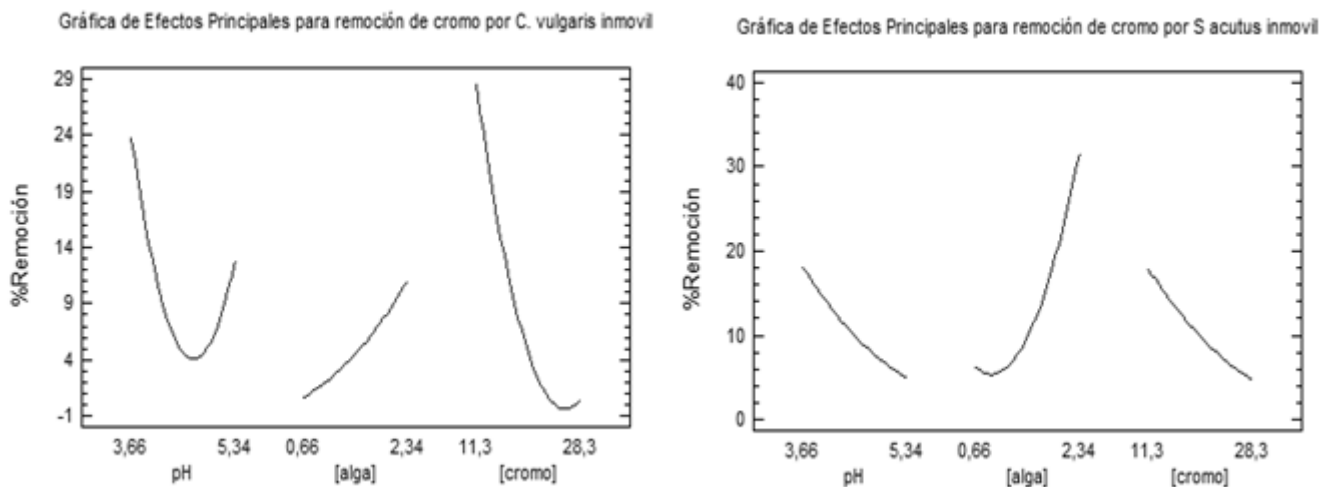


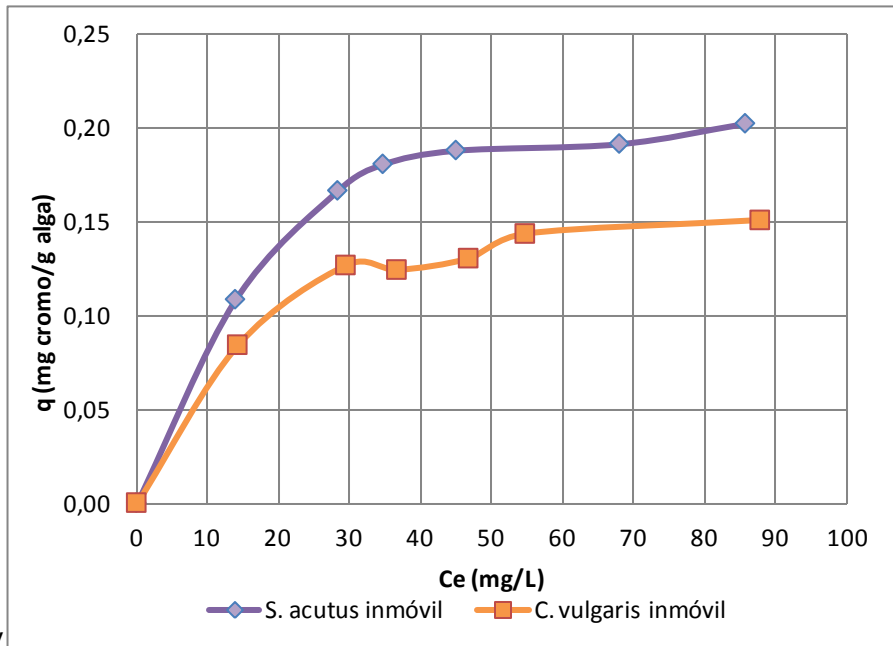
Figura 4-26: Tendencia de los efectos causados por los factores en la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* y *S. acutus* inmobilizada

4.5 Determinación de la capacidad de adsorción y la cinética de remoción de cromo mediante las dos especies de microalga.

4.5.2 Isotermas de adsorción

Para determinar la máxima capacidad de adsorción de cromo trivalente en cada microalga (*C. vulgaris* y *S. acutus*), se realizó el gráfico de **q vs Ce**. Donde q expresa la cantidad de cromo (mg) que se adsorbió por unidad de masa de microalga (g) y Ce es la

concentración de cromo en solución al llegar al equilibrio (mg/L). La **Figura 4-27**, **Figura**



4-28 y

Figura 4-29 muestran la relación entre estos dos parámetros para cada tipo de alga, libre e inmovilizada, en agua sintética y agua residual

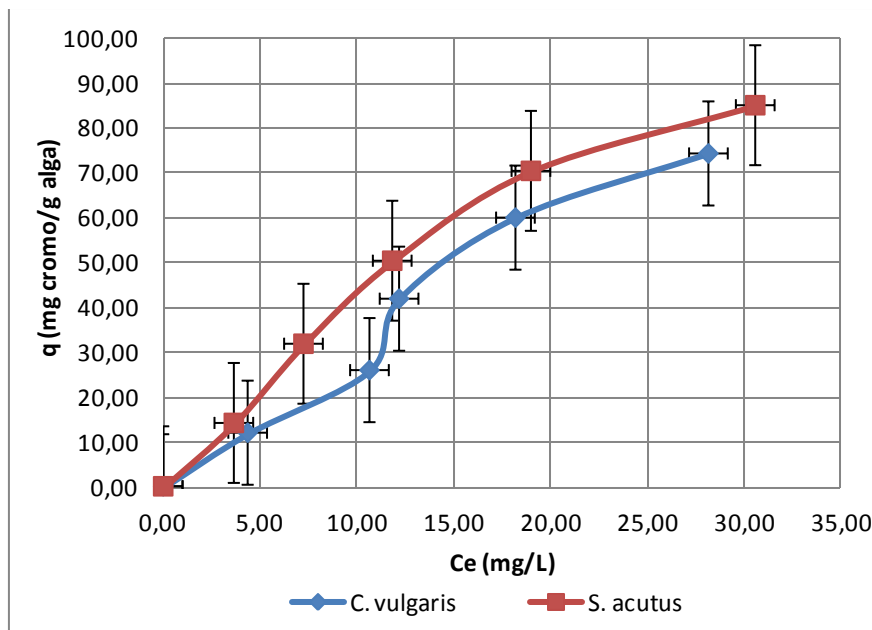


Figura 4-27: Isoterma de adsorción de cromo de agua sintética y algas libres. T° = 25 °C

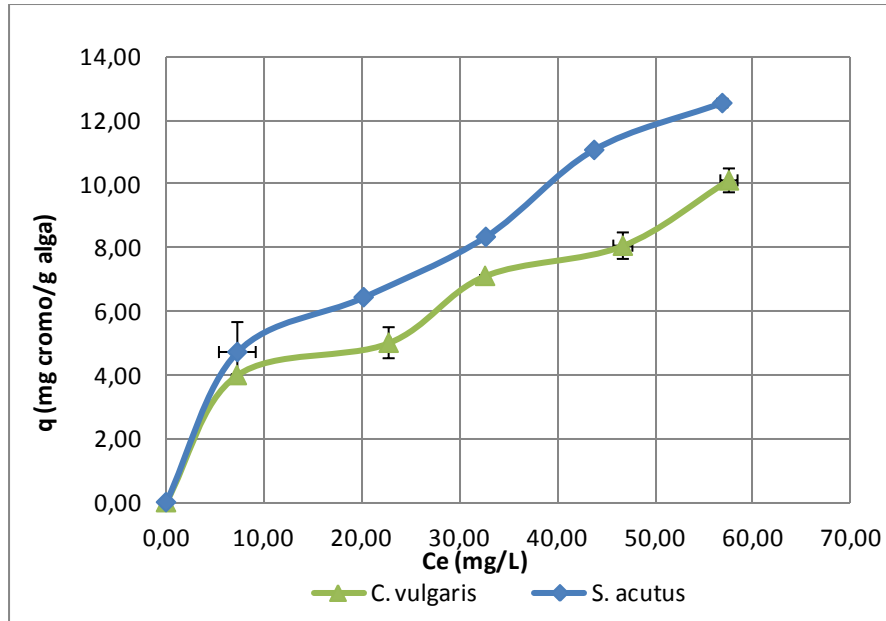


Figura 4-28: Isotherma de adsorción para remoción de cromo de agua residual por algas libres. T° = 25 °C

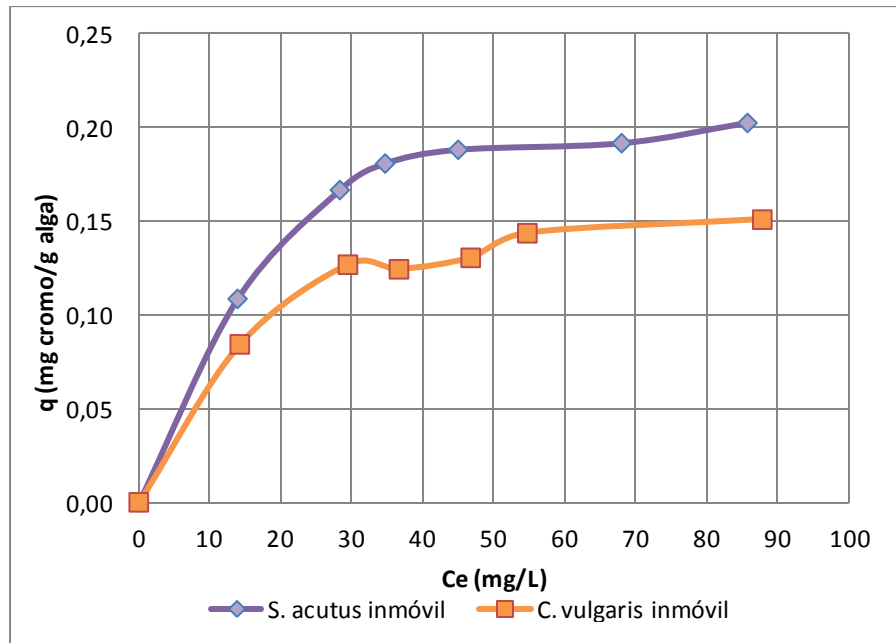


Figura 4-29: Isotherma de adsorción para remoción de cromo en agua residual y con algas inmobilizadas. T° = 24°C

- Características generales sobre la capacidad de bioadsorción

Las anteriores figuras muestran que la capacidad de remoción de cromo (q mg cromo/g alga) disminuye entre las matrices acuosas y el estado del alga (libre o inmóvil). Una mayor cantidad de cromo es captado si la solución contiene una cantidad moderada de iones que no sean gran competencia por los sitios activos del alga. La solución sintética solo posee seis tipos de iones adicionales al cromo y son; sodio y, potasio con una carga positiva, sulfato, hidroxilo, fosfato y citrato con cargas negativas. El potasio, sulfato e hidróxilo provienen del proceso de reducción del dicromato de potasio (Ver **materiales y métodos**), el citrato, sodio y fosfato se encuentran en el pretratamiento con hidróxido de sodio y la solución amortiguadora para mantener el pH.

El sodio y potasio por ser cationes monovalentes pueden enlazarse iónicamente a los grupos carboxilo y sulfonato de las algas que se encuentran desprotonados y que poseen carga negativa. Aunque estos enlaces pueden romperse fácilmente, estos iones generan una capa electrostática en la superficie del alga, limitando la formación de enlaces covalentes entre el cromo y los grupos funcionales y por consiguiente, limita la bioadsorción del metal [5] [70] [160]. Mientras que estos mismos grupos funcionales repelen a los sulfatos, fosfatos, citratos e hidroxilos por presentar la misma carga por lo tanto no son competencia para el cromo durante el proceso de adsorción. El agua residual de la etapa de curtido, contiene varias sustancias como ácidos y sales, estas no han sido removidas en su totalidad. Estos compuestos son:

- Sulfato, cloruro, formiato, acetato, sodio (12 – 15% p/p), usados durante la operación de piquelado
- Magnesio y aluminio, usados durante el curtido para elevar el pH y dar ciertas propiedades al cuero
- Enzimas, calcio, amonio, sulfato, sodio, proveniente del proceso de desencalado y purgado que quedaron en la piel
- Soluciones amortiguadoras para el desarrollo de los experimentos de bioadsorción de cromo en agua sintética.

El agua residual del proceso de curtido presenta una alta carga iónica, por lo tanto se espera que los iones como el sodio, calcio y magnesio formen enlaces iónicos con la superficie del alga y reduzca la capacidad de adsorción del cromo. Igualmente, si se usa aluminio como agente auxiliar en el proceso de curtido, este por ser trivalente y tener la

capacidad de formar enlaces covalentes, sufre un proceso de polimerización creando una molécula grande que se liga a los sitios activos del alga e impide que el cromo pueda ser adsorbido por los sitios activos aun desocupados como lo expone Murphy y Lee *et al* [5] [165]. Sin embargo, la sal de aluminio solo se usa en procesos de alto agotamiento del cromo y esto se lleva a cabo en industrias con buena capacidad económica [166]

La **Tabla 4-19** presenta la comparación entre la cantidad promedio de cromo adsorbida por las dos especies de microalga en agua sintética y agua residual. Se usó *t – student* con un nivel de significancia del 5% para la construcción de los intervalos de confianza.

Tabla 4-19: Comparación en la remoción de cromo en agua residual y agua sintética por *C. vulgaris* y *S. acutus*

Agua Sintética				Agua residual			
<i>C. vulgaris</i>		<i>S. acutus</i>		<i>C. vulgaris</i>		<i>S. acutus</i>	
Q mg Cr/ g alga	%	Q mg Cr/ g alga	%	Q mg Cr/ g alga	%	Q mg Cr/ g alga	%
74,11 ± 4,36	86,0	84,86 ± 5,00	84,7	10,11 ± 3,37	42,7	56,88 ± 1,22	43,3
59,82 ± 5,45	88,5	79,24 ± 16,7	88,1	8,062 ± 3,73	41,8	43,78 ± 0,33	45,4
41,77 ± 1,51	88,9	50,23 ± 9,24	89,5	7,113 ± 0,23	45,8	32,70 ± 0,03	45,7
25,86 ± 4,23	85,0	31,74 ± 11,9	89,8	5,011 ± 4,38	43,3	20,21 ± 0,05	49,7
11,93 ± 8,01	86,5	14,10 ± 12,7	88,5	3,995 ± 0,23	63,9	7,291 ± 8,45	63,7

La **Tabla 4-19** indica que la remoción de cromo en agua sintética por alga libre se encuentra alrededor entre el 85 al 89%, bajo las condiciones de pH y concentración de biomasa y de metal, sobre las cuales se presenta la mayor remoción según lo presentado en la **Sección 4.4.2**. Esto indica que el sodio y potasio a la concentración en la que se encuentran en el agua sintética, ejercen poca influencia en la adsorción del cromo. Mientras que el porcentaje de remoción de cromo en agua residual por alga libre se encuentra en un intervalo del 42 al 64%, donde la concentración de calcio, magnesio y sodio es mayor en comparación con el agua sintética y posiblemente la adsorción de estos cationes y otros compuestos es mayor frente al cromo quien además se precipita.

Este mismo comportamiento fue observado por Schiewer, citado por Haeng Cho *et al* [70] y Onyanha *et al* [160]. Por ello la diferencia entre el menor porcentaje de bioadsorción de cromo en agua sintética y el mayor porcentaje de remoción del metal en agua residual es del 32,3%, sugiriendo que la naturaleza del agua y sus componentes es un factor importante en la remoción del metal pesado de interés. Respecto al estado del alga (libre o inmóvil), existen dos planteamientos que explican la reducción en la captación del metal.

- El polímero durante la inmovilización de la microalga, cubre parte de los sitios activos de esta y el cromo debe competir contra los demás iones presentes en la solución por menos lugares donde pueda adsorberse. Esto ya ha sido observado en el estudio realizado por Prakasham *et al* [167] con el fin de remover cromo hexavalente mediante *Rhizopus arrhizus* inmovilizada en alginato
- El proceso de polimerización y endurecimiento, puede ser agresivo con el material celular y puede romperlo, liberando proteínas y polisacáridos que drenan a través de los poros del polímero [168] [102]. De esta forma, disminuye la cantidad de los sitios activos dentro de las esferas de polímeros y los componentes celulares liberados al medio de bioadsorción captan el cromo [5], pero no se pueden separar por medios económicos.

La **Figura 4-30** presenta las fotografías al final de un experimento de bioadsorción con microalga inmovilizada. En la fotografía a), se observa que luego de la bioadsorción del cromo, la solución se torna amarillenta a causa de los pigmentos y los demás componentes de la microalga mientras el polímero sigue intacto. La fotografía b) presenta la acumulación de macromoléculas provenientes del alga que lograron ser retenidas por el filtro de 0,22 micras. La fotografía c) presenta el sobrenadante luego de la filtración por membrana, su color es amarillento ya que parte del contenido biológico pasó por los poros de la membrana y una posterior separación por medios mecánicos no es posible. Estas imágenes son la prueba que valida el segundo planteamiento sobre la pérdida de capacidad de adsorción del biomaterial inmovilizado

La **Tabla 4-20** presenta la remoción de cromo por parte de las algas inmovilizadas y el blanco del polímero, bajo las condiciones sobre las cuales se lleva a cabo la mayor remoción por parte de cada microalga (pH 5,3 y 2,0 g/L microalga para *scenedesmus acutus* y pH 4,5 y 2,3 g/L microalga)

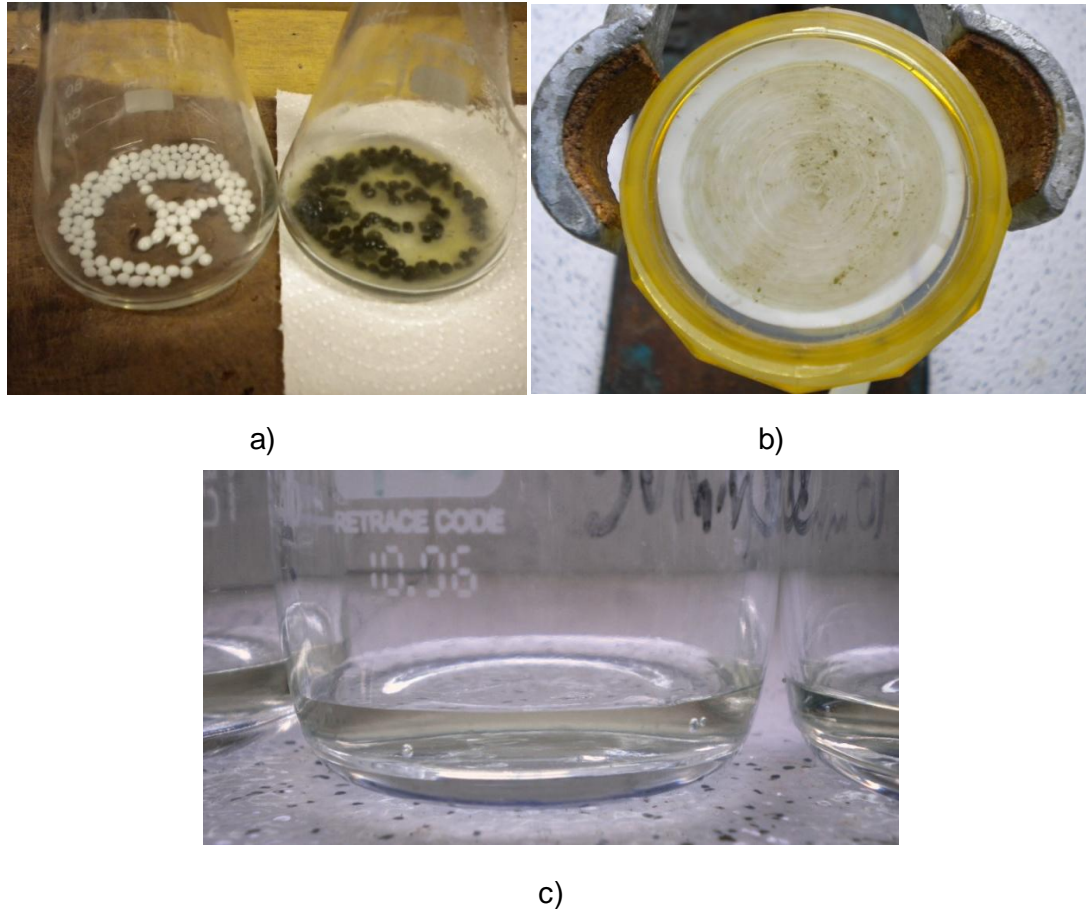


Figura 4-30: Microalgas inmovilizadas luego del proceso de bioadsorción. a) microalga en solución de agua residual y su respectivo blanco, b) filtro de membrana luego de la separación del sobrenadante y el alga inmovilizada, c) sobrenadante luego del proceso de bioadsorción por el alga inmovilizada.

Tabla 4-20: Remoción de cromo en agua residual por *C. vulgaris* y *S. acutus* inmovilizadas

<i>Chlorella vulgaris</i>			<i>Scenedesmus acutus</i>			Blanco PVA C.v	Blanco PVA S.a
Ce mg/L	Q mg cr/g alga	% remoción	Ce mg/L	Q mg cr/g alga	% remoción	% remoción	% remoción
87,807	0,1507	10,754	85,726	0,2022	12,401	7,867	8,362
54,717	0,1435	15,546	68,000	0,1915	14,452	6,988	7,265
46,743	0,1304	16,372	44,989	0,1880	20,046	8,189	7,574
36,640	0,1242	19,230	34,696	0,1806	23,802	7,253	6,902
29,455	0,1267	23,191	28,317	0,1665	26,077	7,271	7,374
14,224	0,0842	29,354	13,910	0,1085	31,870	7,695	6,401

Mediante la comparación de la **Tabla 4-19** y la **Tabla 4-20** se puede observar que la remoción de cromo en agua residual por alga libre alcanza un porcentaje hasta del 64%.

La máxima remoción de cromo por la microalga inmovilizada solo alcanza el 32% cuando la concentración inicial del metal es la menor. El alcohol polivinílico sin microalga remueve en promedio un 7,4% del metal en solución, demostrando que el material biológico es el principal bioadsorbente y la principal función del polímero es la de encapsular la biomasa y no la remoción de este metal.

- *Modelo matemático de la capacidad de adsorción por las microalgas libres e inmovilizadas en PVA, en medio sintético y agua residual*
 - *Capacidad de adsorción de algas libres en medio sintético*

Para determinar el tipo de adsorción de cromo por la biomasa, se realizó la evaluación de varios modelos presentados en la literatura como Freundlich, Langmuir, Flory – Huggins, Temkin y Dubinin – Radushkevich [70] [109] [160] [108] [158] [165] [169] [170] [115] para el agua sintética bajo la suposición de que los demás componentes no influyen en la bioadsorción de cromo y se evaluaron los modelos multicomponentes junto con los modelos anteriormente nombrados para los experimentos de bioadsorción de cromo en agua residual (Ver **Capítulo 2**).

El ajuste de un modelo que represente el comportamiento de las curvas en la **Figura 4-27**, **Figura 4-28** y **Figura 4-29**, se realizó por el método de regresión lineal, no lineal y mínimos cuadrados usando Microsoft Excel (Microsoft Office ®) y MATLAB 7.12. (Mathworks ®) Los parámetros obtenidos se presentan en la **Tabla 13-1**, en el **Anexo**, junto con los coeficientes de regresión. La **Tabla 4-21** presenta el resumen de los modelos que mejor ajustaron el comportamiento experimental de la bioadsorción en agua sintética por ambas microalgas. Se presenta la regresión de los parámetros, los coeficientes de determinación y la suma de cuadrados para algas libres y agua sintética.

Los dos modelos que ajustaron con un coeficiente de correlación superior cercano o superior al 90% y una suma de cuadrados menor a 0,1 fueron los modelos de Freundlich y Dubinin – Radushkevich. La **Tabla 13-1** indica que el modelo de Freundlich es el que mejor se ajusta a los datos experimentales. Este modelo supone que la superficie es heterogénea [170] y que la afinidad de los sitios es diferente [5]. Los valores de la constante **intensidad de adsorción** n [70] para *C. vulgaris* y *S. acutus* son $0,973 \pm 0,281$

1,173 ± 0,227 respectivamente. Estos valores son cercanos a uno por lo tanto se puede decir que la adsorción tiende a ser lineal y el efecto de afinidad por el solvente no es importante sobre la adsorción de cromo [109] [110]. Para *C. vulgaris* el valor de n menor a uno indica que la adsorción puede ser de carácter químico, mientras que para *S. acutus*, el valor de n es mayor a uno y por lo tanto la adsorción de cromo es de carácter físico según Nemr et al [113] basado en el trabajo de Crini et al [117].

Adicionalmente el modelo de Freundlich predice que la energía de adsorción en toda la superficie no es idéntica como lo supone el modelo de Langmuir. La **capacidad de adsorción de Freundlich KF** para *C. vulgaris* y *S. acutus* es 1,534 ± 0,876 y 2,073 ± 0,718 respectivamente y esto indica que *S. acutus* puede adsorber 1,35 veces más cromo que *C. vulgaris*.

Tabla 4-21: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción y su ajuste para el sistema de agua sintética y alga libre

Modelo	Parámetro	Unidad	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
			Valores	Valores
Freundlich	n		0,973 ± 0,281	1,173 ± 0,227
	KF	L g ⁻¹	1,534 ± 0,876	2,073 ± 0,718
	R ²		0,9594	0,9653
	mse		0,0033	0,0027
Dubinin - Radushkevich	QD	mg g ⁻¹	57,005 ± 5,513	68,851 ± 8,638
	KD	mol ² J ⁻²	6,30E-6 ± 3,68E-6	4,66E-6 ± 3,70E-7
	E	J mol ⁻¹	281,73 ± 81,536	327,67 ± 12,104
	R ²		0,830	0,913
	mse		0,0725	0,0357

El modelo de Dubinin – Radushkevich ajusta con un grado de precisión relativamente bueno y la media cuadrática del error es baja. Este modelo representa la adsorción sobre superficies no homogéneas como lo predice Freundlich y se lleva a cabo en superficies porosas. Las energías de adsorción obtenidas por este modelo son 0,281 ± 0,081 KJ/mol y 0,327 ± 0,012 KJ/mol. Estas, son bajas indicando que las uniones entre el metal y el material bioadsorbente también lo son.

La **Tabla 13-1**, también indica que la remoción de cromo de agua sintética por *Chlorella vulgaris* y por *Scenedesmus acutus* no sigue el modelo de Langmuir por lo tanto puede no realizarse en un número finito de sitios homogéneos superficiales, no genera una monocapa de cromo sobre el alga y la energía de adsorción no es uniforme sobre toda la

superficie, ajustándose al tipo de adsorción señalado por Freundlich [5] [169] [109] [159] [170].

El modelo linealizado de la ecuación del Langmuir presenta el mejor ajuste en comparación con los demás modelos, sin embargo para *C. vulgaris*, la capacidad máxima de adsorción es negativa y la constante K_L que relaciona la constante de adsorción con la constante de desorción también lo es, indicando que no hay adsorción del metal pesado, mientras que para *S. acutus*, la capacidad máxima de remoción excede la máxima experimental. Adicionalmente el factor RL usado por Kiran et al [170], indica que la adsorción no es favorable para *C. vulgaris*, aunque sí lo es para *S. acutus*.

En contraste, el modelo no linealizado de la isoterma de Langmuir presenta uno de los menores ajustes en respecto a los demás modelos evaluados. Los valores de la capacidad máxima de adsorción son negativos o exceden la capacidad máxima experimental y para este caso el factor RL para *C. vulgaris* indica que la adsorción es favorable pero para *S. acutus* no lo es y se observa la discrepancia entre los parámetros obtenidos por el modelo resuelto de ambas maneras. De esta forma el modelo de Langmuir no es adecuado para la representación de la adsorción de cromo de agua sintética por ambas microalgas.

El modelo de Temkin a pesar de ser un modelo que simula la adsorción de gases, ajusta los datos experimentales entre el 90% y el 99% para ambas especies de microalga, aunque presenta el mayor error cuadrático en comparación con los demás modelos. Este modelo supone que la caída en la energía de adsorción es lineal y no logarítmica como lo predice el modelo de Freundlich y se debe a la interacción entre adsorbente y adsorbato que genera repulsiones a medida que los grupos funcionales del adsorbente se cubren [170]. Este modelo ajusta a los datos experimentales de bioadsorción de cromo en microalgas posiblemente por la composición del agua que no afecta considerablemente la adsorción del metal y este puede organizarse sobre la superficie de forma compacta como lo harían los gases [109].

Los calores de adsorción para *C. vulgaris* y *S. acutus* son $0,071 \pm 0,0074$ KJ/mol y $0,072 \pm 0,013$ KJ/mol y son bajos, tal como lo predice el modelo de Dubinnin – Radushkevich y las observaciones de Kiran et al [170]. Por lo tanto, la isoterma de Temkin permite inferir que los enlaces son débiles y de carácter iónico entre el adsorbente y el adsorbato, de

esta forma la adsorción es de carácter físico, incluso para *C. vulgaris* a pesar de lo indicado por Nembr y Crini basados en el valor de la *intensidad de adsorción n* de Freundlich [113] [117]. La isoterma de Flory Huggins, no contó con un buen ajuste, por lo tanto no se puede determinar el grado de cobertura del metal sobre la superficie del alga y las energías de Gibbs predichas por este modelo indican que la adsorción no es factible de manera espontánea.

- *Capacidad de adsorción de cromo por algas libres e inmovilizadas en agua residual*

Los modelos de capacidad de adsorción usados comúnmente representan de manera precisa, la adsorción de metales cuando se trabaja con soluciones de baja concentración o poca variedad de componentes. Para modelar el fenómeno de la bioadsorción en soluciones reales o multicomponentes se debe involucrar el efecto que tiene cada componente sobre la adsorción. Sin embargo en la actualidad, los estudios realizados solo manejan mezclas binarias y ternarias para las cuales han desarrollado modelos como los de Freundlich y Langmuir multicomponente. En esta sección se consideró el modelo de Langmuir multicomponente caracterizado por la **Ecuación 4-7** (Ver **Tabla 2-2**) y el modelo combinado de los modelos de Langmuir multicomponente - Freundlich **Ecuación 4-8** que es función de tres constantes adicionales relacionadas por cada ion que compete con el cromo en la adsorción, sin embargo la cantidad de estos es desconocida y no se puede generar un modelo completo que cuantifique cada interacción. De esta manera, se propone una combinación de la ecuación de Freundlich – Langmuir simple con la estimación de los efectos multimetálicos como lo hace la ecuación de Langmuir multicomponente. Estos nuevos modelos se compararon con los modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin & Radushkevich para un solo componente.

Ecuación 4-7

$$q_i = \frac{q_{mi} * c_i * b_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i * c_i}$$

Ecuación 4-8

$$q_i = \frac{(q_{mi} * b_i * c_i^{1/n})}{1 + \sum_{i=1}^n b_i * c_i^{1/n}}$$

Teniendo en cuenta que en la fase experimental, solo se realizó seguimiento del cromo en solución, el cálculo de la sumatoria no es posible, por lo tanto se sustrae de la sumatoria el término $b_i * c_i$ que es el parámetro de afinidad del cromo y la concentración de este, mientras que a la sumatoria se le asigna un término constante. Esto no es necesariamente cierto debido a que las concentraciones de los componentes en la solución pueden cambiar según su afinidad por el adsorbente y los efectos de los demás iones, sin embargo para términos prácticos, se supondrá de esta manera.

Para la ecuación combinada se supondrá además que el término n , es el promedio de las intensidades de adsorción de todos los compuestos presentes en el agua residual. De esta forma, la **Ecuación 4-7** y **Ecuación 4-8** se reorganizan en la **Ecuación 4-9** y **Ecuación 4-10**

Ecuación 4-9

$$q_i = \frac{q_{mi} * c_i * b_i}{1 + (b_i * c_i) + S}$$

Ecuación 4-10

$$q_i = \frac{q_{mi} * b_i * c_i^{1/\bar{n}}}{1 + b_i * c_i^{1/\bar{n}} + S^{1/\bar{n}}}$$

Donde S es la sumatoria de las concentraciones y afinidades de las otras especies en el agua residual. El símbolo \bar{n} es el promedio de la constante de la intensidad de adsorción. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta los resultados de los parámetros obtenidos por los modelos mencionados en esta sección y su ajuste.

Los modelos de Langmuir y Freundlich presentaron un alto coeficiente de determinación por lo cual para *S. acutus* y Freundlich y *C. vulgaris*, la adsorción de cromo en la superficie de la microalga es una combinación de ambos procesos. Esto implica que en ciertos lugares de la superficie de la microalga presentan la misma afinidad por el cromo, a pesar de la repulsión que pueda generar a los cationes en solución y los cationes

adherido y por ello se adhiere más cromo en los sitios activos desocupados generando una monocapa de cromo.

En otros lugares de la superficie no es así, la adsorción es de carácter físico y es favorable como lo predice la constante de *intensidad de adsorción* n [171] [117] aunque por tratarse de agua residual que contiene compuestos que pueden competir con el cromo por los sitios activos de la superficie de la microalga, el efecto de la afinidad del solvente debería ser considerable y por lo tanto el valor de n debería ser menor a uno. Los sitios con mayor afinidad se ocupan primero y a medida que la superficie se satura con el metal y demás iones, la superficie de la microalga reduce la energía de adsorción y su afinidad hasta que deja de adsorber más cromo y esto sucede en la superficie heterogénea. Estos modelos han representado adecuadamente el modelo de adsorción de cromo por ambas microalgas, no obstante, estos modelos no han tenido en cuenta el efecto de la presencia de los demás iones presentes en el agua residual.

El modelo de Langmuir multicomponente presenta el mismo ajuste que el modelo de Langmuir simple junto con la capacidad máxima de adsorción Q_{imax} . El modelo combinado de Langmuir – Freundlich multicomponente también ha presentado un buen ajuste y el valor de n , indica que la adsorción es favorable, es de carácter físico y el efecto de la afinidad del solvente por el adsorbente es bajo, como lo señaló el modelo de Freundlich simple, sin embargo los valores de la capacidad máxima de adsorción son más altos que los predichos para adsorción de cromo en agua sintética por lo cual estos modelos no representan de forma correcta la realidad a pesar de su buen ajuste.

Los modelos de Flory Huggins y Dubinin – Radushkevich presentan la menor correlación con los datos experimentales, por lo tanto no se puede calcular el grado de cobertura del cromo sobre la microalga a causa de la presencia de otros compuestos que también pueden ser adsorbidos sobre la misma y de los cuales se desconoce su interacción. El modelo de Flory Huggins indica además que la energía libre de Gibbs calculada con la energía de adsorción K_{FH} del modelo, es positiva por lo tanto la adsorción no es espontánea y predice lo contrario a la realidad. El modelo de Dubinin – Radushkevich con su relativo bajo coeficiente de determinación podría indicar que la adsorción superficial predomina sobre la adsorción intraporo, posiblemente por una baja difusividad del metal sobre estos poros.

El modelo de Temkin presenta un coeficiente de determinación cercano al 90%, le da validez a algunas de las suposiciones del modelo de Langmuir aunque la disminución de la energía de adsorción no sea como este modelo lo predice. Las energías de adsorción son $0,911 \pm 0,10$ y $0,662 \pm 0,24$ KJ/mol, las cuales son bajas y predicen que la interacción entre cromo y la superficie del alga es de carácter físico tal y como lo supone Freundlich [170] [113]. La **Tabla 4-22** presenta el resumen de los ajustes de los modelos que mejor representan los datos de bioadsorción de cromo de agua residual en las microalgas libres e inmovilizadas.

Tabla 4-22: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción y su ajuste para el sistema de agua residual y alga libre e inmovilizada

Parámetro	Unidad	Alga libre		Alga inmovil	
		<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Modelo de Freundlich simple					
n		2,311 ± 0,54	2,083 ± 0,37	3,127	3,129
KF	L g ⁻¹	1,214 ± 0,73	1,258 ± 0,59	0,2432	0,2781
R ²		0,9001	0,9513	0,9089	0,835
mse		0,0021	0,0012	6,07E-4	0,0014
Modelo Langmuir simple					
Qmax	mg g ⁻¹	14,78 ± 3,64	20,08 ± 7,42	0,1782	0,240
b	L mg ⁻¹	0,029 ± 0,002	0,027 ± 0,01	0,067	0,071
RL		0,21- 0,57	0,11-0,39	0,10-0,36	0,09 – 0,33
R2		0,8429	0,9097	0,9689	0,9385
mse		2,812	1,117	0,00457	0,0093
Modelo de Temkin					
A	L g ⁻¹	0,462 ± 0,02	0,385 ± 0,06	0,8135	0,9043
b	J mol ⁻¹	911,52 ± 100	662.094 ± 240	6,77E4	5,11E4
R ²		0,831	0,8842	0,941	0,8793
mse		0,801	0,9600	2,65E-5	1,14E-4

La remoción de cromo de agua residual por algas inmovilizadas es representada por la mayoría de los modelos, pues presentan un ajuste superior al 80%. Los modelos simples de Freundlich y Langmuir presentan un alto ajuste indicando que la adsorción se presenta por una combinación de superficie homogénea y heterogénea, que la adsorción es favorable y se da por un fenómeno físico primordialmente (valor de n mayor a uno [113] [117]) para *C. vulgaris* inmovil, aunque para *S. acutus* inmóvil, el fenómeno de adsorción es de lineal pues n se encuentra muy cercano a uno.

Los modelos de Langmuir multicomponente y Langmuir – Freundlich multicomponente presentan un alto ajuste y brindan una representación más realista del fenómeno por

incluir el efecto de la presencia de otros compuestos en las aguas residuales sobre la adsorción de cromo. A pesar del buen ajuste, el modelo de Langmuir multicomponente indica que en la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* inmóvil, se presenta un valor negativo sobre la fracción que corresponde a los iones que compiten por los sitios activos en la superficie de la microalga y sobre la constante b_i representa la energía de adsorción de cromo. Esto indica que no hay adsorción de este metal o de otros iones sobre la superficie del alga, lo cual contradice la evidencia experimental.

La isoterma de Freundlich predice mayor interacción del cromo con los sitios activos de la microalga (KF mayor que b_i), sin embargo al considerar la presencia de otros compuestos, esta afinidad disminuye como lo presenta el modelo multicomponente combinado. La remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* inmóvil se representa por un fenómeno de capa heterogénea principalmente, mientras que en *S. acutus* inmóvil, ambos modelos de Langmuir y Freundlich presentan buenos ajuste por lo tanto se puede inferir que ningún tipo de adsorción (monocapa en superficie homogénea vs superficie heterogénea) tiene prevalencia sobre el otro y que *S. acutus* presenta una superficie bastante compleja donde ambos fenómenos pueden presentarse al mismo tiempo. El modelo de Temkin también presentó un alto ajuste y un error medio cuadrático muy bajo validando la suposición de Freundlich, sin embargo la constante b que se refiere a la energía de adsorción del modelo de Temkin se encuentra alrededor de los 67 y 51 KJ/mol, esta energía es lo suficientemente alta indicando que la adsorción es de carácter químico en lugar de carácter físico como lo predice Freundlich.

A diferencia de la adsorción de cromo presente en agua sintética y en agua residual, los modelos de Flory Huggins y Dubinin – Radushkevich presentaron altos coeficientes de determinación, incluso el modelo de Dubinin – Radushkevich es el modelo que mejor ajusta en comparación con los demás e indica que la adsorción de cromo se realiza sobre una superficie heterogénea y se lleva a cabo en los poros del bioadsorbente [109] [170] [113]. Esto es válido para las esferas de microalga inmovilizada en alcohol polivinílico.. Respecto al modelo de Flory Huggins, a pesar de tener un coeficiente de determinación alto; este modelo debe ser descartado puesto que el cálculo de la energía libre de adsorción presenta un valor positivo, por lo tanto la adsorción no se presenta de manera espontánea y no es factible.

4.5.3 Cinéticas de adsorción

El conocimiento de la cinética de adsorción es fundamental para establecer el tiempo de residencia de la microalga en la solución del metal para lograr su máxima remoción. Se realizó la determinación de la cinética experimental de bioadsorción de cromo de aguas de curtiembre para microalgas libres e inmovilizadas. Los resultados se presentan en la **Tabla 4-23**.

Tabla 4-23: Velocidades y capacidades de bioadsorción de cromo de agua residual por alga libre e inmovilizada

Parámetro	Unidad	Alga libre		Alga inmovilizada	
		<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>	<i>C. vulgaris</i>	<i>S. acutus</i>
Velocidad observada promedio	mg Cr(III)/min ⁻¹	0,8083	0,8335	0,060	0,071
Tiempo equilibrio	min	35	30	400	360
Factor efectividad [138]	$R_{obs}/R_{algalibre}$	1	1	0,074	0,085

De la **Tabla 4-23**, se puede observar que la velocidad de adsorción de cromo por microalga libre es considerablemente mayor en comparación con los resultados obtenidos con microalgas inmovilizadas. La disminución de la velocidad de adsorción se asocia a la intervención de los fenómenos de transporte que dependen de las difusividades del metal en el líquido, la formación de una capa límite alrededor de las esferas bioadsorbentes, la difusividad superficial e intraparticular, la porosidad del material y la competencia del cromo con otros metales presentes en el agua residual [5] [70] [74] [169] [138]. Como parámetro que determina el efecto de la transferencia de masa en la velocidad de adsorción, se utilizó el factor de efectividad señalado por Doran y Fogler [138] [172]. Es la relación entre la velocidad observada de adsorción de cromo en el biomaterial inmovilizado y la velocidad de adsorción en la microalga libre, si el factor se acerca a uno, indica que los fenómenos de transferencia de masa no presentan un efecto importante en la velocidad de adsorción de cromo, sin embargo para el caso de la adsorción con la microalga inmovilizada el fenómeno de transferencia de masa es muy importante y por ello el factor de efectividad es bastante bajo

Para caracterizar la cinética y la importancia de los diversos fenómenos mencionados en la bioadsorción, se evaluaron los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, el modelo de difusión intraparticular, modelo de Elovich y modelo de primer orden reversible. Para alga inmovilizada, se formulará una cinética teniendo en cuenta los fenómenos de transferencia de masa más importantes en el proceso de adsorción.

- *Modelo cinético de remoción de cromo por alga libre*

La **Figura 4-31** y la **Figura 4-32** presentan la evolución de la cinética de remoción de cromo para las microalgas libres y la concentración de cromo adsorbido en las microalgas a través del tiempo. El análisis de la cinética de adsorción debe realizarse en dos partes, la primera es la reducción lineal de la concentración de cromo en la solución, la segunda, es la fase en la que el cromo en solución permanece relativamente constante.

Como característica general, el equilibrio en la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* libre se logra a los 40 minutos de iniciado el experimento, a partir de ahí se observa un leve ascenso en la concentración de cromo en la solución. Esto se explica por la alta afinidad del cromo en los sitios activos del alga y hacen que esta se sobresature, sin embargo parte de ese cromo retorna al medio acuoso a causa de la imposibilidad de enlazarse efectivamente con los sitios activos de la superficie del alga o por impedimento estérico y repulsión con otros iones de cromo presentes en el bioadsorbente.

La máxima remoción de cromo por parte de *S. acutus* se presenta a los 30 minutos de iniciar la bioadsorción. Esto sucede independientemente de la concentración de cromo en la solución y no se puede decir con certeza si esta especie de microalga presenta el mismo fenómeno de sobresaturación que presenta *C. vulgaris*.

La evaluación de los modelos anteriormente mencionados, se realizó mediante regresión lineal y método de mínimos cuadrados por los paquetes de software Microsoft Excel (Microsoft Office®) y Matlab (Mathworks®). La **Tabla 4-24** presenta los coeficientes de determinación junto con su media cuadrática del error y los parámetros obtenidos de cinética de remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris*.

El parámetro de concentración de cromo adsorbido en el equilibrio se determinó por el modelo de isoterma Langmuir – Freundlich multicomponente, por su alto coeficiente de determinación y por considerar la presencia de los demás iones presentes en el agua residual, a pesar de que sus constantes no sean próximas a la realidad. La **Tabla 4-25** presenta un estudio más detallado sobre la cinética de remoción de cromo por *S. acutus*, ya que para esta especie de microalga fue posible realizar experimentos a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas.

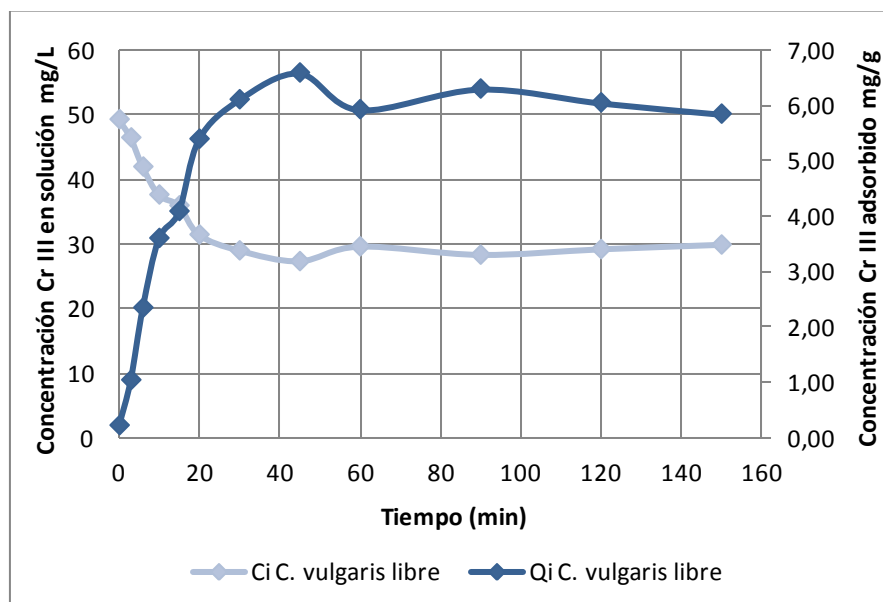


Figura 4-31: Cinéticas de remoción de cromo en agua residual por *C. vulgaris*. Temperatura 24 °C, concentración inicial de cromo: 50 mg CrIII/L, concentración inicial de bioadsorbente: 2,3 g alga /L

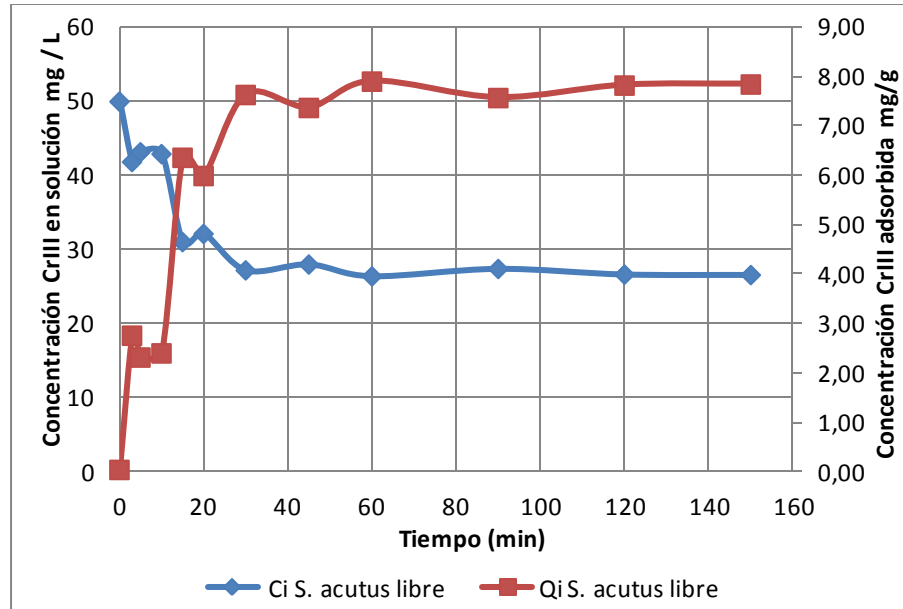


Figura 4-32: Cinéticas de remoción de cromo en agua residual por *S. acutus*. Temperatura 24 °C, concentración inicial de cromo: 50 mg CrIII/L , concentración inicial de bioadsorbente: 2 g alga /L

Tabla 4-24: Ajuste de modelos cinéticos para la remoción de cromo de agua residual con *C.vulgaris* libre

Parámetros de iniciación isoterma Langmuir simple		$C_o=50,014 \text{ mg L}^{-1}$ $C_e= 27,03 \text{ mg L}^{-1}$ $Q_e=6,620 \text{ mg g}^{-1}$	
Modelo	Ajuste R ²	Error medio cuadrático	Parámetros
Pseudo primer orden (fase lineal)	0,9840	0,0111	$Q_e=7,1376 \text{ mg g}^{-1}$ $K_1=0,0851 \text{ min}^{-1}$
Pseudo segundo orden (fase lineal)	0,7821	0,3535	$Q_e=8,618 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2=-0,0256 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Pseudo segundo orden (toda la curva)	0,9802	0,5056	$Q_e=6,3067 \text{ mg g}^{-1}$ $K_2=-0,025 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$
Difusión intraparticular (fase lineal)	0,9743	0,1045	$K_w=1,2350 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ Intercepto = -0,5349 $D = 3,164E-12^6 \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ $D_p= 8,33E-12 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (8,33E-8 cm ² s ⁻¹) $D_s=1,691E-11 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1,691E-7 cm ² s ⁻¹)
Elovich (fase lineal)	0,7656	162,167	$A = 4,8096$ $B = 1,0128$

⁶ Este valor fue calculado teniendo en cuenta que el tamaño de partícula de la microalga seca es de 0,05 cm, obtenida por el paso a través de un tamiz de malla 150.

Elovich (toda la curva)	0,8294	3,99E3	A = 4,9579 B = 0,9986
Primer orden reversible (fase lineal)	0,9851	0,0098	Ke=Cbe/Cae = 0,8502 K1 = 0,0381 K2 = 0,0448
Primer orden reversible (luego de la saturación o sector horizontal)	0,4383	0,2044	Ke=Cbe/Cae = 0,8502 K1 = -0,0058 K2 = -0,0046

○ *Cinética de adsorción de cromo por C vulgaris.*

La cinética de adsorción de cromo de agua residual en *C. vulgaris* es inicialmente de pseudo primer orden (fase lineal) pues presenta un coeficiente de determinación cercano al 100%, adicionalmente el valor calculado de la concentración de cromo adsorbido en el equilibrio q_e (mg/g) obtenido mediante la cinética difiere en un 7,8% del valor obtenido por el modelo de Langmuir simple deducido con los datos experimentales. Por lo tanto, el modelo cinético de pseudo primer orden representa el número de sitios activos disponibles e indica que el paso limitante es la difusión de cromo sobre la superficie de la microalga [112]. Para este mismo sector la cinética de pseudo segundo orden y el modelo de Elovich presentan los ajustes más bajos y por ello la bioadsorción no es un paso controlante, ni es de carácter químico [70] [109]. Otro criterio para descartar la cinética de pseudo segundo orden es la valor calculado de la concentración de cromo adsorbido en el equilibrio q_e (mg/g) que difiere en un 30,5% del valor obtenido por la isoterma de Langmuir multicomponente.

El modelo de primer orden reversible también presenta un alto ajuste para la sección lineal indicando que existe un constante dinamismo entre adsorción y desorción de cromo sobre la superficie de la microalga, Los valores de K_1 y K_2 son las respectivas constantes de adsorción y desorción y son similares, indicando que ninguno de los dos fenómenos tiene prevalencia. Este fenómeno de reversibilidad también fue visto en la bioadsorción de cromo VI en aserrín por Baral et al [173], aunque este modelo no explica el cambio constante de la concentración de cromo en el sector de tendencia constante indicando que allí sucede otro fenómeno.

Se aplicó el modelo de difusión intraparticular diferenciando las secciones de la curva como se observa en la **Figura 4-33**. Sobre el sector lineal, el modelo ajusta en un 97% y se calculó el valor del *coeficiente de difusión intraparticular D*, además se identificó que la

curva no pasa por el origen y que esto indica la presencia de otro paso limitante que incide en la adsorción de cromo como es la presencia de una capa límite en la superficie de la microalga o la bioadsorción. Esto también fue encontrado por Mossavi y Barikbin, en su estudio sobre la remoción de cromo hexavalente por bioadsorción en un desecho de carácter vegetal [89] y señalado por Crini et al [117].

Los puntos donde la curva no sigue de forma lineal o constante, son donde la microalga se sobresatura con cromo y luego lo libera. Una observación diferente presentan algunos autores [114] [174] [175] [176] pues al realizar el estudio sobre toda la curva, atribuyen un paso limitante adicional al sector horizontal por lo tanto la difusión intraparticular no es el único paso controlante, también se presenta el efecto de la capa límite como paso controlante (sección constante). Dentro del estudio cinético de Weber y Morris también se estableció el mecanismo responsable de la adsorción como lo presenta Gupta y Rastogi [114], y Venkata et al [176] citando a Chabani y Bensmaili [174]. Se determinaron los *coeficientes de difusión superficial* D_s y de *poro* D_p mediante la **Ecuación 4-11** y **Ecuación 4-12** propuestas por los autores mencionados.

Ecuación 4-11

$$D_p = 0,03 * \left[\frac{Rp^2}{t_{\frac{1}{2}}} \right]$$

Ecuación 4-12

$$D_s = 0,03 * \left[\left(\frac{Rp * \varepsilon}{t_{1/2}} \right) * \left(\frac{qe}{Co} \right) \right]$$

Para ello se realizó la suposición de esfericidad de partícula, un tamaño de partícula R_p de 0,05 cm acorde al tamiz utilizado para separar los gránulos finos de los gruesos y un grosor de película ε de $1E-3$ como lo sugiere Venkata. Se estableció que para la remoción de cromo de agua residual por *C. vulgaris*, el tiempo donde se realiza la mitad de la adsorción es a los 20 minutos y este es el factor $t_{1/2}$. Los valores obtenidos fueron $D_p = 8,30 E-8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $D_s = 1,63 E-7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, según Venkata, la difusión de superficie es el paso limitante si su coeficiente de difusión se encuentra en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-8} , mientras que el paso limitante sería el de difusión sobre el poro si su coeficiente se encuentra en el intervalo de $10E-11$ a $10E-13$. De esta forma, el paso limitante en la adsorción de cromo de agua curtiembre por *C. vulgaris*, es la difusión superficial.

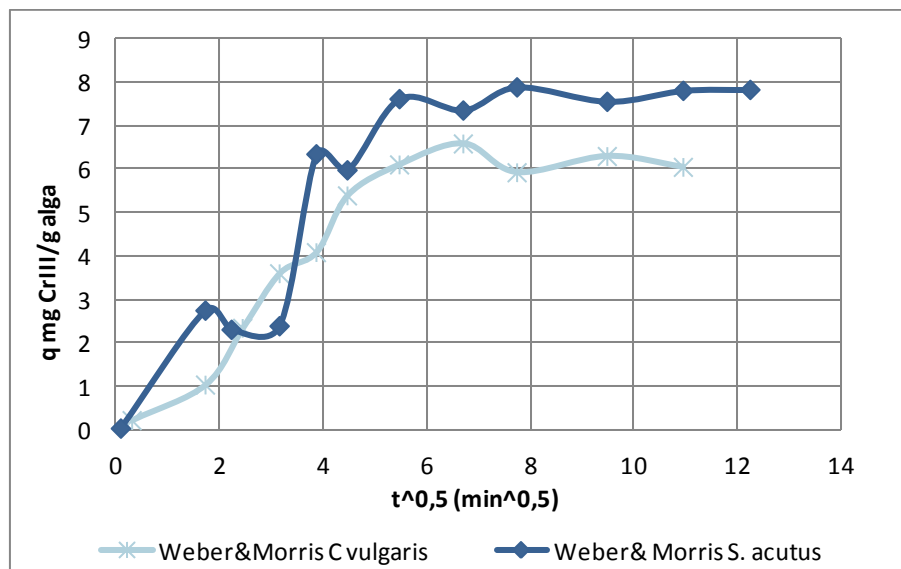


Figura 4-33: Curva característica de difusión intraparticular de Weber y Morris para remoción de cromo por *C. vulgaris* y *S. acutus*

Los modelos cinéticos propuestos también fueron evaluados sobre toda la curva cinética experimental y se encontró que los modelos de pseudo primer orden y primer orden reversible y difusión intraparticular, no presentaron los mejores ajustes, sin embargo los modelos de pseudo segundo orden y Elovich, presentaron los mejores ajustes.

A pesar de esto, el modelo de Elovich que indica que el fenómeno de adsorción es de carácter químico, no presenta un ajuste muy alto, por lo tanto no se puede descartar que el fenómeno de adsorción de cromo sobre la microalga sea un fenómeno físico más que químico. El modelo de pseudo segundo orden sobre toda la curva presenta el ajuste más alto y la diferencia entre la concentración de cromo en equilibrio por el modelo de Langmuir multicomponente – Freundlich y el modelo cinético es solo del 4,2% indicando que el paso limitante más importante es la bioadsorción sobre toda la curva cinética como lo indica Chen et al [112] aunque esta adsorción no sea de carácter químico como se ha sustentado en el estudio de la capacidad de adsorción y el bajo ajuste del modelo cinético de Elovich. Sin embargo es necesario tener en cuenta que sobre parte de la curva cinética existen otros fenómenos que controlan la velocidad de adsorción como la transferencia de masa intraparticular y externa.

○ *Cinética de adsorción de cromo por S. acutus*

El estudio cinético de adsorción de cromo de agua residual por *S. acutus* libre se desarrollo de la misma forma que para la remoción de cromo por *C. vulgaris*, se aplicaron los modelos cinéticos sobre parte de la curva y toda la curva, los mejores ajustes se consignaron en la **Tabla 4-25**.

Tabla 4-25: Ajuste de modelos cinéticos para la remoción de cromo de agua residual con *S. acutus* libre

Parámetros de iniciación calculados por la Isoterma Langmuir simple					
Modelo	Pseudo primer orden (fase lineal)	Pseudo segundo orden (toda la curva)	Difusión intraparticul ar (fase lineal)	Elovich (toda la curva)	Primer orden reversible (fase lineal)
Ensayo 1 Co = 50 mg L ⁻¹ T = 24 °C Qe=7,98mg g ⁻¹	Qe=7,7579 mg g ⁻¹ K ₁ =0,0574 min ⁻¹ R ² = 0,912 mse = 0,031	Qe=7,274mg g ⁻¹ K ₂ = 0,0164 g mg ⁻¹ min ⁻¹ R ² = 0,985 mse = 0,6537	K _w =1,238 mgg ⁻¹ min ^{-0.5} Intercepto = -0,3155 D = 2,19E-12 m ² min ⁻¹ Dp= 8,33E-12 m ² s ⁻¹ (8,33E-8 cm ² s ⁻¹) Ds=2,04E-11 m ² s ⁻¹ (2,04E-7 cm ² s ⁻¹) R ² =0,8835 mse = 0,569	A = 0,8168 min ⁻¹ B = 0,7684 min ⁻¹ R ² = 0,7623 mse = 2,67E3	K _e =Cbe/Cae = 0, 9309 K ₁ = 0,0449min ⁻¹ K ₂ = 0,0483min ⁻¹ R ² = 0,9079 mse = 0,0849
Ensayo 2 Co = 15 mg L ⁻¹ T = 24 °C Qe=5 mg g ⁻¹	Qe=2,057 mg g ⁻¹ K ₁ =0,022 min ⁻¹ R ² = 0,635 mse = 0,138	Qe=2,203 mgg ⁻¹ K ₂ = 0,554 g mg ⁻¹ min ⁻¹ R ² = 0,9945 mse = 0,425	K _w =0,33 mgg ⁻¹ min ^{-0.5} Intercepto = 0,328 D = 9,77E-13 m ² min ⁻¹ Dp= 2,50E-11 m ² s ⁻¹ (2,50E-8 cm ² s ⁻¹) Ds=8,189E-11 m ² s ⁻¹ (8,189E-7 cm ² s ⁻¹) R ² =0,8304 mse = 0,1689	A = 24,002 min ⁻¹ B = 3,299 min ⁻¹ R ² = 0,9800 mse = 103,21	Ke=Cbe/Cae = 2, 002 K ¹ = 0,0198min ⁻¹ K ² = 0,0099min ⁻¹ R ² = 0,621 mse = 0,2595
Ensayo 3 Co = 75 mg L ⁻¹ T = 24 °C Qe=10,308 mgg ⁻¹	Qe=8,407 mg g ⁻¹ K ₁ =0,030 min ⁻¹ R ² = 0,9393 mse = 0,029	Qe=8,748 mgg ⁻¹ K ₂ = 0,0466 g mg ⁻¹ min ⁻¹ R ² = 0,9641 mse = 0,235	K _w =1,17 mgg ⁻¹ min ^{-0.5} Intercepto = 0,4071 D = 1,175E-12 m ² min ⁻¹ Dp= 8,33E-12 m ² s ⁻¹ (8,33E-8 cm ² s ⁻¹) Ds=1,756E-11 m ² s ⁻¹ (1,756E-7 cm ² s ⁻¹) R ² =0,965 mse = 0,3701	A = 68,989 min ⁻¹ B = 1,036 min ⁻¹ R ² = 0,929 mse = 1,03E3	Ke=Cbe/Cae = 0, 8204 K ₁ = 0,0162min ⁻¹ K ₂ = 0,0197min ⁻¹ R ² = 0,9559 mse = 0,0288
Modelo	Pseudo primer orden (toda la curva)	Pseudo segundo orden (toda la curva)	Difusión intraparticul ar (toda la curva)	Elovich (toda la curva)	Primer orden reversible (toda la curva)
Ensayo 4 Co = 50 mg L ⁻¹ T = 27 °C Qe=7,98mg g ⁻¹	Qe=5,5399 mg g ⁻¹ K ₁ =0,0212 min ⁻¹	Qe=6,448mg g ⁻¹ K ₂ =-0,0412 g mg ⁻¹ min ⁻¹ R ² = 0,983	K _w =0,616 mgg ⁻¹ min ^{-0.5} Intercepto = 1,7495 D = 5,42E-12 m ² min ⁻¹ Dp= 8,33E-12 m ² s ⁻¹ (8,33E-8 cm ² s ⁻¹)	A = 847,54 min ⁻¹ B = 2,006 min ⁻¹ R ² = 0,9133	Ke=Cbe/Cae = 0, 9309 K ₁ = 0,0158min ⁻¹ K ₂ = 0,0170min ⁻¹

	$R^2 = 0,9470$ mse = 0,012	mse = 0,1962	$Ds=2,04E-11 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($2,04E-7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) $R^2 = 0,9810$ mse = 0,0549	mse = 272,585	$R^2 = 0,9697$ mse = 0,0162
Ensayo 5 $Co = 50 \text{ mg L}^{-1}$ $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ $Qe=7,98 \text{ mg g}^{-1}$	$Qe=6,041 \text{ mg g}^{-1}$ $K1=0,0191 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9543$ mse = 0,008	$Qe=6,094 \text{ mg g}^{-1}$ $K2=-0,0353 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,973$ mse = 0,360	$Kw=0,617 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$ Intercepto = 1,381 $D = 5,49E-13 \text{ m}^2 \text{ min}^{-1}$ $Dp= 8,33E-12 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($8,33E-8 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) $Ds=2,04E-11 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($2,04E-7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) $R^2 = 0,9837$ mse = 0,0476	$A = 344,8 \text{ min}^{-1}$ $B = 2,006 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,903$ mse = 272,025	$Ke=Cbe/Cae = 0,9309$ $K_1 = 0,0131 \text{ min}^{-1}$ $K_2 = 0,0141 \text{ min}^{-1}$ $R^2 = 0,9714$ mse = 0,0105

La remoción de cromo de agua residual por bioadsorción en *S. acutus*, presenta una tendencia similar en la cinética de remoción de cromo por *C. vulgaris*, por ello para determinar el modelo cinético se realizó la partición de la curva en dos partes y se evaluó su ajuste. La **Figura 4-34** y la **Figura 4-35** presentan los ensayos cinéticos de bioadsorción a concentraciones iniciales de 15, 50 y 75 mg CrIII/L y a temperaturas de 24 °C, 27 °C y 30 °C.

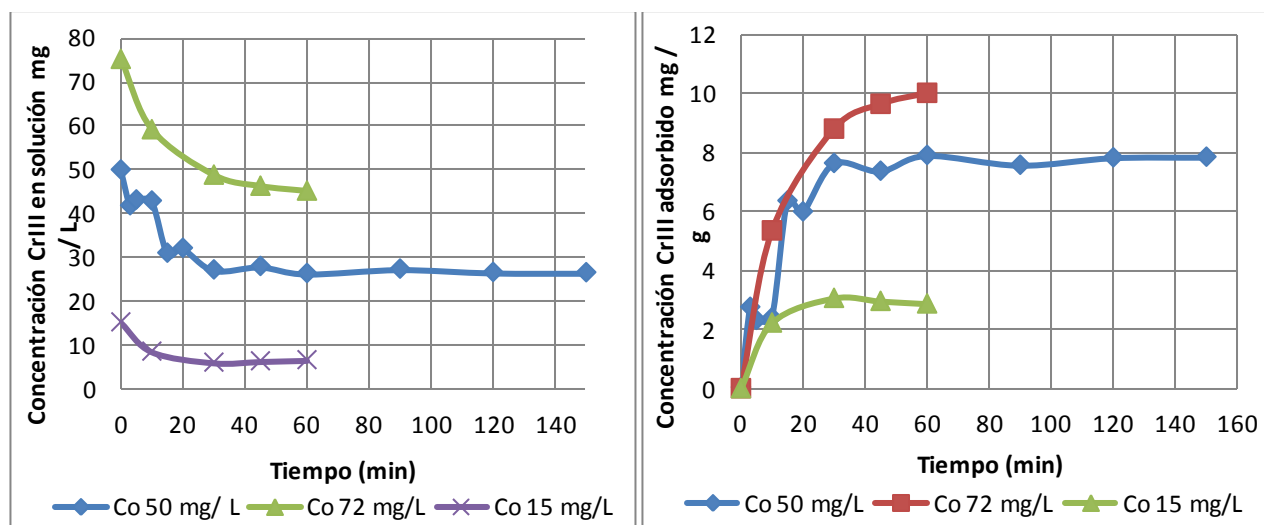


Figura 4-34: Efecto de la concentración inicial de cromo en la velocidad de bioadsorción por *S. acutus*

Para el sector lineal, la cinética sigue el modelo de pseudo primer orden, donde el valor de concentración de cromo adsorbido en el equilibrio calculado mediante esta cinética presenta una diferencia de 2,7% con respecto al valor calculado por la isoterma que representa los datos experimentales. Como este modelo contempla la transferencia de masa como uno de los posibles pasos controlantes en la velocidad de adsorción, se

evaluó el modelo cinético de Weber y Morris y se encontró que para este sector el ajuste de este modelo no es tan alto, la sección no presenta una tendencia lineal por lo tanto la difusión intraparticular puede no ser el paso controlante más importante o el único ya que el modelo presenta un intercepto que no pasa por el origen. La curva obtenida al aplicar el modelo de Weber y Morris se presenta en la **Figura 4-33**. También se calculó los coeficientes de difusividad de superficie y de poro como lo presenta Venkata [176] y Gupta Rastogi [114]. Se obtuvo que el paso limitante es la difusión de superficie.

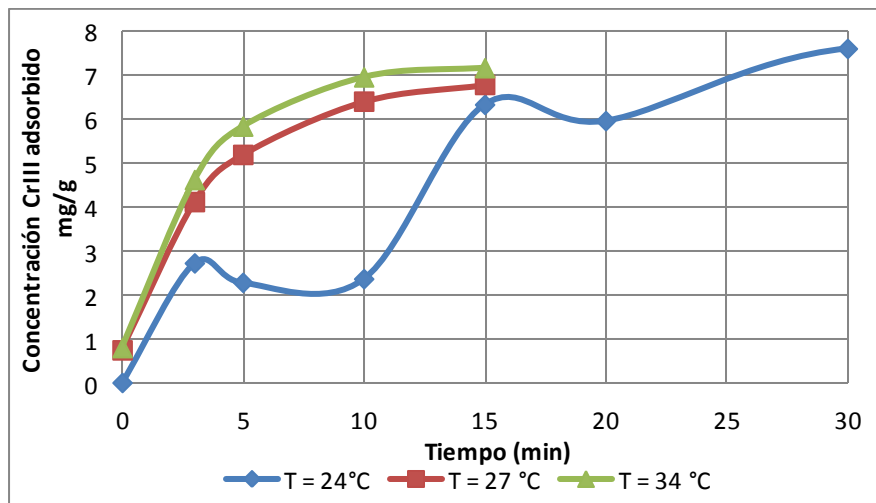


Figura 4-35: Efecto de la temperatura en la velocidad de remoción de cromo de agua residual por *S. acutus*.

El modelo de pseudo segundo y Elovich no se ajustan a la primer parte de la curva. De esta forma, la cinética no representa los datos experimentales de la sección lineal, por lo tanto se puede decir que para este sector, el paso limitante tampoco fue la adsorción química como en el caso de *C. vulgaris*. El modelo de primer orden reversible para la sección lineal presenta un buen ajuste y como puede observarse en la **Figura 4-32**, existe una dinámica de adsorción – desorción más evidente que en el caso de la adsorción de cromo por *C. vulgaris*.

Las cinéticas fueron evaluadas sobre toda la curva cinética y se obtuvo un resultado similar a la remoción de cromo por *C. vulgaris*. Las cinéticas de pseudo primer orden, Weber y Morris, primer orden reversible y Elovich presentan bajas correlaciones con los datos experimentales, solo el modelo de pseudo segundo orden presenta un ajuste cercano al 100% y la concentración de cromo adsorbido en el equilibrio difiere del calculado mediante el modelo de Langmuir – Freundlich multicomponente en un 8,8%. Esto indica que el paso limitante en toda la cinética puede ser la bioadsorción del metal,

aunque puede considerarse que durante los primeros minutos, la resistencia a la difusión de solución sobre la superficie adsorbente podría influir en la cinética.

Los modelos cinéticos también fueron evaluados en los experimentos de adsorción de cromo con diferentes concentraciones del metal en solución y a diferentes temperaturas. Como característica general, la velocidad de adsorción de cromo con una concentración inicial de 15 mg/L es más rápida en comparación con la adsorción de cromo con concentraciones iniciales de 75 y 50 mg/L. Esto indica que los fenómenos de transferencia de masa son más importantes que la fuerza motriz generada por la diferencia de concentraciones entre la solución acuosa y el bioadsorbente sólido. Respecto a los ensayos de bioadsorción obtenidos a diferentes temperaturas, la velocidad de remoción se incrementa levemente con el incremento de la temperatura, esto indica que la bioadsorción de cromo de agua de curtiembre en *S. acutus* es de carácter endotérmico y la adsorción podría ser de tipo químico a pesar de la baja correlación del modelo de Elovich.

Para las curvas con concentraciones de cromo iniciales de 15 y 75 mg/L, los modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden no pueden representar los datos experimentales pues a pesar de contar con un alto ajuste la mayoría de las veces, presentan valores de q_e que difieren entre un 20 y un 30% del valor obtenido mediante la isoterma empleada.

El modelo que mejor representa los datos cinéticos experimentales a diferentes concentraciones iniciales de cromo, es el modelo de Weber & Morris y primer orden reversible para las concentraciones iniciales de cromo de 50 y 75 mg/L, puesto que el modelo de Elovich presenta buen ajuste para algunas concentraciones pero su error cuadrático medio es demasiado elevado. La constante de velocidad K_w del modelo aumenta con el aumento de la concentración de cromo de 15 a 50 mg/L, esto indica que la velocidad de adsorción aumenta con el incremento de la concentración de cromo que es la fuerza motriz en la adsorción, sin embargo el valor de K_w disminuye al incrementar la concentración de cromo de 50 a 75, cuando los efectos de la transferencia de masa son más importantes.

Respecto a los experimentos realizados a diferentes temperaturas, todos los modelos cinéticos presentaron ajuste superiores al 90% en toda la curva cinética. A pesar de esto, no todos los modelos representan de forma adecuada los datos experimentales. Para

ambos ensayos a las temperaturas de 27 °C y 34°C, el modelo cinético de pseudo primer orden y pseudo segundo orden indican un valor de concentración de cromo adsorbido en el equilibrio, menor en un 20 a 30% al calculado mediante la isoterma de Langmuir multicomponente Freundlich, lo que indica que a pesar de su buen ajuste, los modelos no pueden representar los datos experimentales y no señalan cual es el paso limitante en la velocidad de adsorción de cromo sobre *S. acutus*.

El modelo de Elovich presenta un alto coeficiente de determinación para los experimentos a diferentes temperaturas, sin embargo el error medio cuadrático es el mayor de todos los errores en los modelos cinéticos considerados y no se puede inferir con certeza que la adsorción de cromo sea de forma química. Los modelos de primer orden reversible y Weber & Morris son los que mejor ajustan a las cinéticas de remoción de cromo a diferentes temperaturas. Esto indica que la velocidad de adsorción se encuentra limitada por los efectos de la transferencia de masa intraparticular y externa, y que los fenómenos de adsorción y desorción se presentan constantemente.

- *Modelo cinético de remoción de cromo por alga inmovilizada*

La cinética de bioadsorción de cromo por microalga inmovilizada debe ser determinada por modelos diferentes a los usados para la microalga libre, estos modelos incluyen los fenómenos de transferencia de masa y de adsorción. Para ello se usó el "*Modelo de difusión de poro*" que cuenta con el efecto de la transferencia de masa externa, el efecto de la transferencia de masa superficial e intraparticular y la adsorción del metal por los grupos funcionales de la superficie de cada microalga [74]. Para aplicar este modelo, se realizaron las siguientes suposiciones y consideraciones:

- Los experimentos fueron llevados a cabo en erlenmeyer de 100 ml, por lo tanto se considera un sistema por lotes.
- La concentración medida a través del tiempo, fue la concentración de cromo presente en la solución.
- No hay liberación significativa de los componentes internos de la microalga a la solución de agua residual durante la evolución de la cinética hasta el equilibrio.
- El bioadsorbente se encuentra en esferas porosas con un diámetro promedio de tres milímetros en la solución (radio máximo de expansión luego de hidratación) y sus propiedades fisicoquímicas son las mismas en todas las esferas.

- El fenómeno de transferencia de masa interna se debe a la difusión, mientras que el fenómeno externo de transferencia de masa se debe principalmente a la convección
- Los datos iniciales de difusividad efectiva, coeficiente de transferencia de masa en el líquido fueron tomados de diferentes autores [177] [81] [178] [179]. Es necesario aclarar que estos datos deben ser determinados de manera experimental y verificar el ajuste del modelo planteado en esta sección.
- La porosidad no es constante a lo largo del radio de la partícula como se observó en la **sección 4.3.3** por lo tanto se consideró un factor suponiendo que la fracción porosa en la superficie de la esfera con microalga inmovilizada, fuera 1,5 veces mayor a la fracción porosa establecida para la superficie de la esfera de polímero sin microalga (28%) y la porosidad interna fuera del 85%. Como la porosidad varía en función del radio, se puede resolver la siguiente ecuación diferencial

Ecuación 4-13

$$\frac{d\epsilon_p}{dr} = -\delta \rightarrow \epsilon_p = \epsilon_{p0} - \delta r$$

Donde ϵ_{p0} ϵ_p son las porosidades en el centro de la esfera de polímero con alga y a un radio r respectivamente.

- A diferencia de algunos autores [177] [81], la biomasa se encuentra muerta y no crece alrededor de la esfera como tampoco en la solución de agua residual, por lo tanto no se considera ningún término o ecuación sobre crecimiento.
- La difusión intraparticular se considera solo en una dirección (radial).
- Los valores de capacidad de adsorción son tomados de los resultados obtenidos en la **sección 4.5** y se usó el modelo combinado de Freundlich-Langmuir multimetalico para incluir el posible efecto de otros componentes presentes en el agua residual (**Ecuación 4-8**)
- No se considera ningún factor de reversibilidad (desorción) cuando el biosorbente llega al equilibrio

Teniendo en cuenta, las consideraciones anteriores, el modelo de bioadsorción sugerido por varios autores [74] [169] [177] [81] [178] para la adsorción de compuestos por

adsorbentes inmovilizados o donde los fenómenos de transferencia de masa son los pasos limitantes en la adsorción se presenta a continuación.

Ecuación 4-14

$$\epsilon_p \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = \epsilon_p D_{ef} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right]$$

Ecuación 4-15

$$\frac{dC_b}{dt} = - \frac{3\vartheta K_L}{RV} (C_b - C_i)$$

La **Ecuación 4-14** presenta los términos asociados a la transferencia de masa intraparticular, la adsorción en la superficie de la partícula y dentro de los poros. C_i es la concentración de cromo sobre y dentro de la partícula, ϵ_p es la porosidad de la partícula, D_{ef} , es la difusividad efectiva.

La **Ecuación 4-15** presenta el fenómeno de transferencia de masa externo. C_b es la concentración de cromo en la solución de agua residual, ϑ es el volumen de la partícula, R , es el radio mayor de la partícula, V , es el volumen de la solución y K_L es el coeficiente de transferencia de masa del líquido. Las condiciones de frontera para la **Ecuación 4-14** son:

Ecuación 4-16

$$t \leq 0, \quad 0 \leq r \leq R \quad C_i = 0$$

Ecuación 4-17

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$$

Ecuación 4-18

$$r = R, \quad \epsilon_p D_{ef} \frac{\partial C_i}{\partial r} = K_L (C_b - C_i|_{r=R})$$

La **Ecuación 4-16**, indica que para el tiempo menor o igual a cero, la concentración de cromo en cada partícula es cero, la **Ecuación 4-17** indica en el centro de la partícula no hay cromo y la **Ecuación 4-18** indica que en la superficie de la partícula, la concentración C_i que se adsorberá sobre la superficie o que ingresara a la partícula, está determinada por la transferencia de masa externa. Las condiciones de frontera para la **Ecuación 4-15** son:

Ecuación 4-19

$$t = 0, C_b = C_{b0}$$

La **Ecuación 4-19**, indica que en tiempo igual a cero, la concentración de cromo en la solución de agua residual, es la concentración inicial C_{b0} . La **Figura 4-36** presenta los fenómenos de transferencia de masa al igual que la bioadsorción

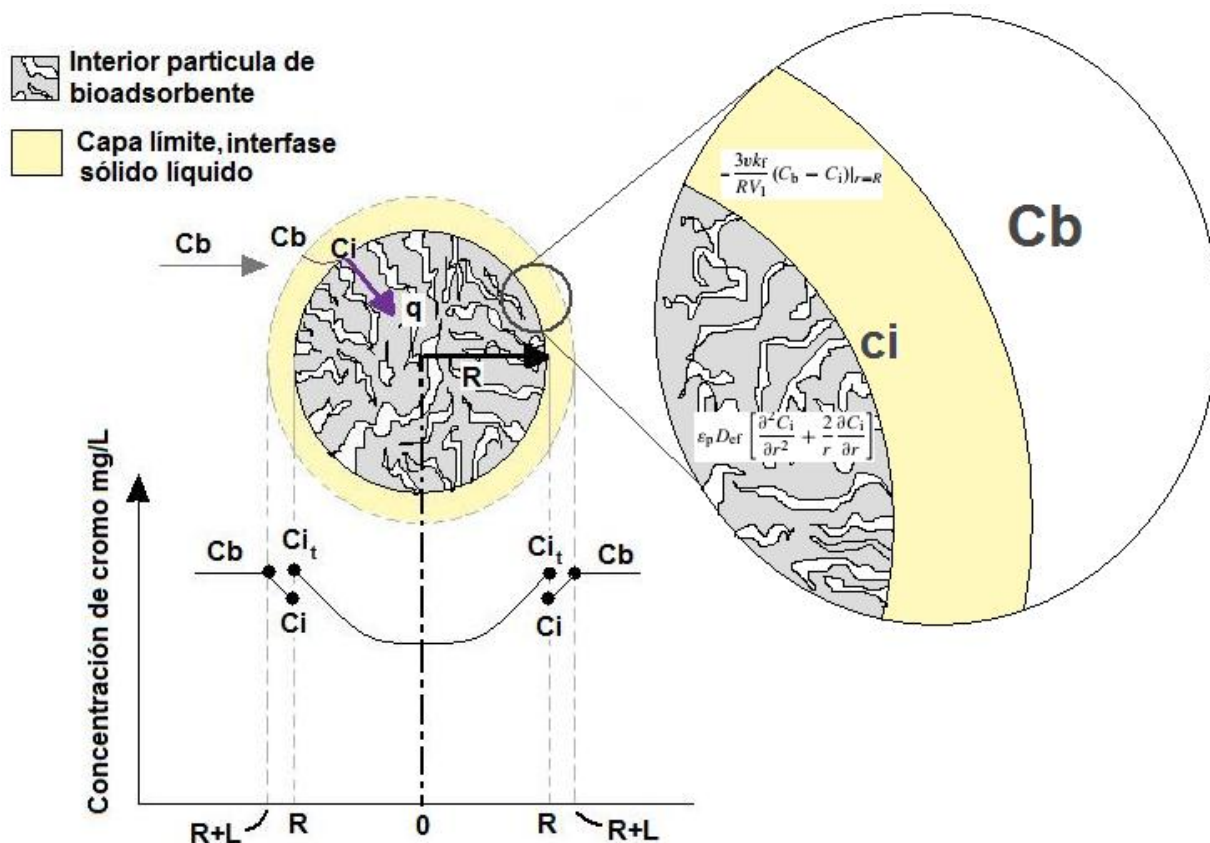


Figura 4-36: Representación de los fenómenos de transporte y la adsorción en la partícula bioadsorbente (microalga en alcohol polivinílico) [177] [178].

El sistema que modela el comportamiento de adsorción de cromo por microalga inmovilizada en alcohol polivinílico se compone de una ecuación diferencial parcial de segundo orden acoplada con una ecuación diferencial ordinaria. El sistema se resolvió mediante la discretización explícita en seis partes de la diferencial de segundo orden en función del radio de la **Ecuación 4-14** [180] [181] [182], obteniendo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden y estas fueron evaluadas mediante la

función *ODE 15s* de **MATLAB® versión 7.12** por un proceso iterativo [183] [184] [185] [186]. El resultado de la modelización de la adsorción de cromo en *C. vulgaris* inmovilizada se presenta en la **Figura 4-37**

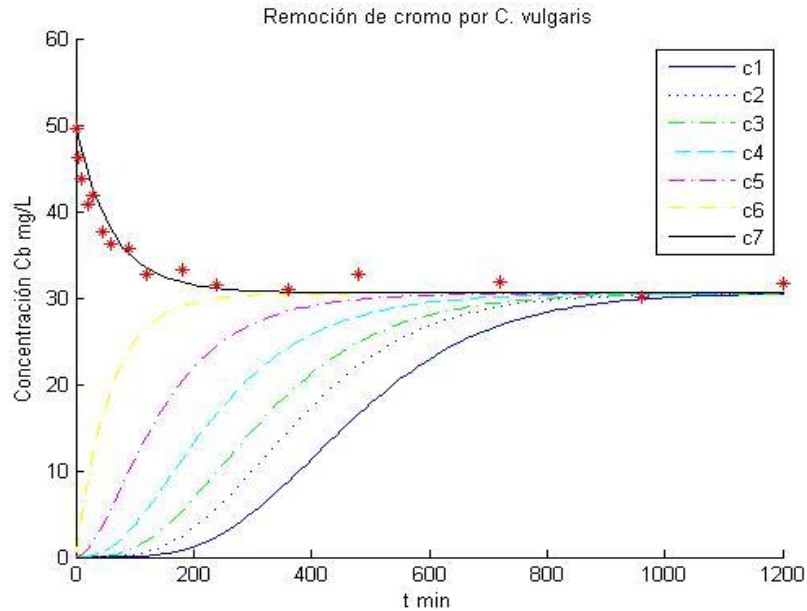


Figura 4-37: Perfiles de concentración de cromo en solución y en la esfera de alcohol polivinílico con microalga

Las estrellas de color rojo representan los datos obtenidos experimentalmente, la línea negra representa el modelo. Las curvas C1 a C6 representan la concentración de cromo en la esfera de polímero - microalga a diferentes radios. Por efectos de la difusividad interna y de la adsorción superficial sobre el polímero, los radios más pequeños presentan la menor concentración de cromo pero se equilibra con el tiempo.

El ajuste obtenido del modelo es del 98,2% con un error cuadrático medio de 12,2 a causa de la dispersión de los datos que puede atribuirse a errores experimentales principalmente, sin embargo el modelo planteado presenta una muy buena correlación con los datos experimentales por lo tanto el modelo matemático logra representar el fenómeno de adsorción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* inmovilizada en matriz de PVA 15% + alginato 1%, sin embargo se hace énfasis en que los valores de los coeficientes de transferencia de masa y la porosidad han sido calculados mediante regresión del modelo y no son los valores reales, por lo tanto para conocer los valores reales, estos deben ser medidos experimentalmente y deben ser introducidos al modelo para rectificar el ajuste.

La **Figura 4-38** presenta el perfil cinético de adsorción de cromo en la solución de agua residual sobre la superficie e interior de la esfera de polímero con *S. acutus*. Como en el caso de la bioadsorción de cromo por *C. vulgaris* inmovilizada, el modelo ajusta en un 99,3% con un error cuadrático medio de 4,92; por lo tanto este modelo también es capaz de representar la cinética de adsorción de cromo por *S. acutus* inmovilizada en PVA 15% + alginato 1%. De esta figura y de la **Figura 4-38**, se puede observar que el sistema heterogéneo alcanza el equilibrio en la concentración de cromo alrededor de los 1200 minutos según el modelo, sin embargo la concentración de cromo en solución se mantiene constante alrededor de los 400 a 800 minutos para *C. vulgaris* y para *S. acutus* se la concentración de cromo se mantiene constante entre los 300 y 600 minutos

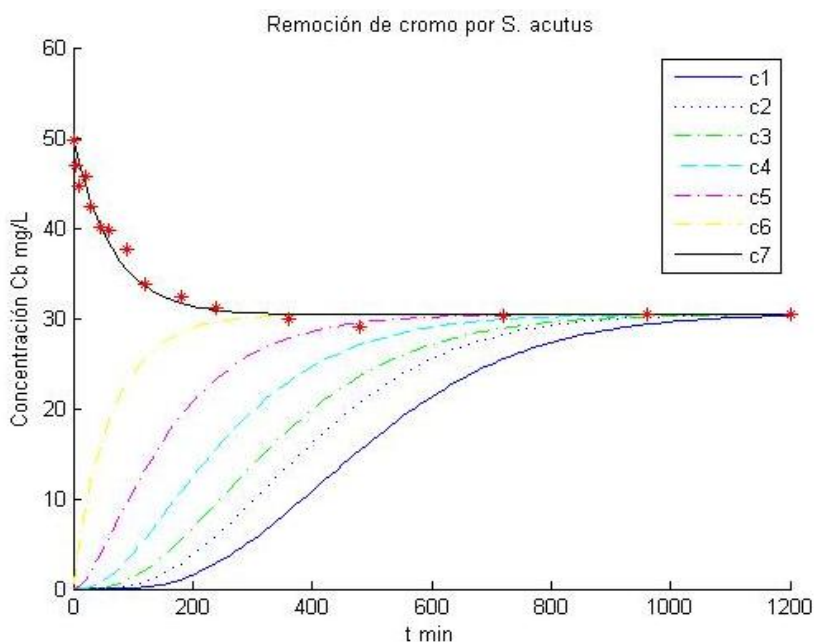


Figura 4-38: Perfiles de concentración de cromo en solución y en la esfera de alcohol polivinílico con microalga

La **Tabla 4-26** presenta los parámetros de bioadsorción de cromo calculados mediante el modelo de isoterma combinado Langmuir multicomponente y Freundlich, también presenta los parámetros cinéticos de transferencia de masa que fueron calculados mediante la regresión de los datos experimentales con el modelo de difusión de poro.

Tabla 4-26: Parámetros cinéticos usados y calculados en el modelo cinético de difusión de poro

Parámetro	Unidades	<i>C. vulgaris</i> inmovil	<i>S. acutus</i> inmovil	Fuente
Energía de adsorción b_i	$L^n \text{ mg}^{-n}$	0,650	0,100	Modelo de isoterma de adsorción Langmuir multicomponente
Capacidad máxima de adsorción Q_{max}	mg g^{-1}	0,163	0,232	
Intensidad de adsorción n	-	0,774	0,919	
Sumatoria efecto multicomponente S	-	9,041	0,692	
Factor de porosidad	-	3,2	3,0	Regresión
Difusividad efectiva D_{ef}	$\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$	3,50E-6	4,06E-6	Regresión
Coefficiente de transferencia de masa K_L	cm min^{-1}	0,065	0,065	Regresión

Esta tabla permite comparar el desempeño en la remoción de cromo por las microalgas inmovilizadas en la matriz polimérica. La capacidad de adsorción de cromo por *C. vulgaris* es menor en comparación con la capacidad de adsorción de cromo por *S. acutus* y esta última realiza el proceso de adsorción con mayor velocidad según el modelo planteado. Esto posiblemente se debe a la obtención de una estructura más porosa del material de soporte y una mayor exposición de la superficie de la microalga en comparación con las esferas que contienen *C. vulgaris* a pesar de tener la misma formulación (PVA15% + alginato 1% + microalga 3,3%).

4.6 Análisis de prefactibilidad técnica del proceso de bioadsorción con *C. vulgaris* y *S. acutus*

Los resultados presentados hasta el momento brindan una idea de cuánto cromo puede adsorber la microalga y cuanto tiempo le toma a esta para realizar la máxima adsorción. Sin embargo estos resultados deben servir de base para determinar si el bioadsorbente puede competir o colaborar con el proceso tradicional o debe ser modificado para brindar

un mejor resultado en la separación del metal. Esto es también señalado por Wang y Chen [69] y Volesky [73]

Los sistemas convencionales de remoción de cromo son útiles cuando la concentración de este metal es alta, logrando una remoción cercana al 100%, mientras que la aplicación de los procesos biológicos de bioadsorción o bioacumulación son efectivos cuando las concentraciones de cromo son bajas como se expuso en el **capítulo 2** [4] [60] [70] [76] [96]. A pesar de esto, se han realizado investigaciones con microorganismos aislados de las aguas de curtiembre o cultivados en medios enriquecidos con el metal y estos presentan una alta tolerancia al metal y una buena capacidad de bioacumulación como lo presenta Sharma y Adholeya [187] con la especie *Paecilomyces lilacinus* que reduce el cromo hexavalente y remueve cromo total casi en su totalidad a partir de un efluente de una curtiembre con concentraciones de 1,24 mg/L CrVI y 7,61 mg/L Cr total o el estudio de Prigione et al donde se aisló hongos de los efluentes de las curtiembres y se realizó a estos un tratamiento térmico y básico para aumentar su capacidad de adsorción logrando remover hasta el 70% del cromo en solución.

Sin embargo, para que los procesos de bioadsorción puedan competir con los procesos tradicionales de remoción de cromo deben cumplir con las siguientes condiciones según Lesmana *et al* [4]:

- Alta capacidad de adsorción
- Fácil recuperación de los metales
- Bioadsorbente recuperable
- Bajo potencial económico
- Disponible en grandes cantidades

Por las características anteriores, se puede decir que el tratamiento biológico con *C. vulgaris* y *S. acutus* no pueden reemplazar los procesos fisicoquímicos tradicionales. Las capacidades de adsorción de las microalgas libres fue comparable con la capacidad de adsorción de algunas bacterias y hongos [86] [94] [100] [114] [188] [189] [190] y para algas inmovilizadas fue comparable con otros microorganismos inmovilizados [101] sin embargo fue menor que las capacidades de adsorción de otros desechos agrícolas como las cáscaras de maracuyá, avellana, almendra o pistacho [85] [88] [89].

Respecto a la segunda y tercera condición, las microalgas libres no serían adecuadas para este proceso pues luego del proceso de bioadsorción, la separación de esta masa bioadsorbente se realiza por sedimentación y ayuda con agentes floculantes, aunque esta separación no es efectiva para este tipo de microalgas por su tamaño tan pequeño como lo expone Muñoz y Guieysse [190], además la recuperación del cromo adsorbido se realizaría empleando ácido sulfúrico para disminuir el pH y romper los enlaces formados con cromo dejándolo en solución sin embargo la presencia de la microalga incrementaría la materia orgánica disminuyendo la calidad del curtiente recuperado por lo cual puede afectar los procesos de curtido posteriores [20]. Las microalgas inmovilizadas con la formulación propuesta (PVA 15% + alginato 1%) reducen este problema, facilitan la separación del bioadsorbente del agua residual tratada y su alta resistencia física y química puede hacer que este material sea reutilizable, sin embargo la inmovilización de las microalgas en este polímero redujo considerablemente su capacidad de adsorción por lo cual se requiere mayor cantidad del bioadsorbente para realizar el tratamiento.

En consideración a las últimas condiciones, los bioadsorbentes con bajo potencial económico son los desechos de carácter agrícola o aquellos que se producen en enormes cantidades bajo condiciones naturales, las microalgas cumplen con esta característica y en ocasiones pueden ser supuestas como desechos en sistemas de tratamiento de aguas residuales con alta concentración de nitrógeno y fósforo [22] [191], sin embargo su potencial económico puede incrementarse por sus múltiples usos en la industria [4] y pueden generar una alta demanda de estas con lo cual se elevaría su costo comercial, por otro lado el volumen de las aguas residuales de la etapa de curtido es bastante grande y la concentración de cromo es bastante alta, por lo tanto se requiere una gran cantidad de biomasa para lograr la remoción del metal pesado. Para su obtención se requiere optimizar su crecimiento que depende principalmente de una fuente de carbono como el dióxido de carbono, luz para los procesos fotosintéticos, nutrientes y micronutrientes, la posterior separación del medio nutritivo y tratamiento de la biomasa como el secado, el tratamiento ácido o básico para activar los diferentes grupos funcionales de la superficie del alga y la inmovilización.

De esta forma, la biomasa puede tener un precio mucho más alto que los reactivos usados en los métodos fisicoquímicos de remoción de cromo usualmente empleados en las curtiembres como lo son la precipitación básica y la floculación [4] [60] [192] [191]. Para corroborar esta suposición, se realizó la comparación del tratamiento de

precipitación básica y la bioadsorción de cromo trivalente de aguas de curtiembre por las microalgas. Se supuso que la bioadsorción de cromo a altas concentraciones se comporta de la misma manera que para concentraciones diluidas y que los valores de capacidad de adsorción serán tomados de los modelos de Langmuir simple para algas libres y modelo combinado de Langmuir multicomponente – Freundlich para alga inmovilizada por lo tanto las capacidades de adsorción de cromo son en promedio 17,430 mg CrIII/g microalga y 0,209 mg CrIII/g microalga para alga libre en agua residual y alga inmovilizada en agua residual respectivamente. También se supone que logrará una remoción de cromo comparable con la separación por precipitación básica y la productividad del alga es la obtenida en laboratorio. La siguiente tabla presenta un resumen de los costos implicados en la remoción de cromo de los efluentes líquidos en un tratamiento tradicional y el proceso biológico planteado.

Tabla 4-27: Tabla de comparación económica entre el tratamiento tradicional y las alternativas biológicas (tratamiento con las microalgas libres e inmóviles)

Características del tratamiento		Tratamiento convencional Precipitación básica	Alternativa A: Bioadsorción cromo microalgas libres	Alternativa B: Adsorción cromo microalgas inmovilizadas
Base de cálculo		Un litro		
Concentración inicial		3040 mg Cr III /L		
Agente separador de cromo		Oxido de magnesio MgO Hidróxido de calcio Ca(OH) ₂	<i>C. vulgaris</i> o <i>S. acutus</i>	<i>S. vulgaris</i> o <i>S. acutus</i> inmóviles en PVA + alginato
Cantidad de agente separador usado		20 g/L de MgO 4 g/L Ca(OH) ₂ [3] [13]	174,1 g/L	14,55 Kg/L
Concentración final		30,4 mg/L	≈ 30,4 mg/L	≈30,4 mg/L
Costo agente separador (pesos colombianos)		MgO = \$39.550 Ca(OH) ₂ = \$2004,8	Microalgas \$94.892,39	Microalgas inmovilizadas \$22'470.268,70
Esquema de costo		Costo del producto	Costo solo de reactivos, sin incluir costo energético	
Relación costos	Respecto a MgO	1	2,40	568,1
	Respecto a Ca(OH)	1	47,3	11208,2

El costo indicado en la **Tabla 4-27**, de las microalgas libres e inmóviles solo contiene el costo de los nutrientes y micronutrientes necesarios para producir las cantidad de

biomasa necesaria para lograr una remoción del cromo del 99%, así como los costos de PVA, alginato, ácido bórico y cloruro de sodio para la inmovilización, y fosfato disódico para el endurecimiento de los soportes poliméricos. No se incluye el costo energético pues no se midió el consumo de cada equipo para la separación de la microalga libre y el procesamiento de la microalga inmovilizada, aunque por lo general este puede representar entre el 20 y 30% del costo total de la producción de las microalgas [191]. Para un estudio económico completo se recomienda la inclusión de este costeo en las alternativas para seleccionar la alternativa más adecuada de tratamiento de separación de cromo presente en agua residual.

El costo para estos reactivos de grado analítico fue tomado de los catálogos de Merck[®] [193], Panreac[®] [194] y Sigma - Aldrich[®] [195] y se incluye los costos relacionados al proceso de producción de estos reactivos, embalaje, envío y ganancia de las casas comercializadoras. Como se puede observar de la misma tabla, el costo parcial del uso de las microalgas libres para tratar un litro de agua residual del proceso de curtido es de 2,4 a 47,3 veces más alto que el costo total asociado al uso de agentes precipitantes de cromo y el costo parcial del uso de microalgas inmovilizadas es mucho mayor. De esta forma se comprueba que el uso de las microalgas en el tratamiento primario no es factible, sin embargo el tratamiento primario de precipitación a pesar de su alta efectividad, no logra remover en su totalidad el cromo presente en el agua residual, por ello el proceso de bioadsorción puede servir como tratamiento secundario del agua residual del proceso de curtido [4] [60] [69].

Además de las condiciones enumeradas por Lesmana et al [4], para que el proceso de bioadsorción con las microalgas funcione como tratamiento secundario, debe presentar una efectividad superior al 90% o lograr reducir la concentración de cromo del agua residual hasta un valor por debajo del máximo admitido por la normatividad colombiana. La **Tabla 4-28** presenta las diferentes alternativas para el tratamiento secundario basado en la adsorción de cromo del agua residual de curtido junto con sus capacidades de adsorción y la estimación de la cantidad de bioadsorbente necesaria para lograr una remoción del 99%, también se indica el precio estimado de algunos bioadsorbentes

Tabla 4-28: Comparación de alternativas para tratamiento secundario del agua residual del proceso de curtido.

Tipo de tratamiento	Características de tratamiento			
Base de cálculo	Un litro			
Concentración inicial	30,40 mg Cr III /L (90% de la concentración inicial)			
Adsorción	Capacidad adsorción (mg/g)	Cantidad de adsorbente necesario (g)	Precio tratamiento (\$ pesos colombianos)	Fuente
<i>S. acutus</i> libre ⁷	14,78 ± 3,64	2,057	14.040,7	Autor
<i>C. vulgaris</i> libre*	20,08 ± 7,42	1,514	14.000,0	Autor
<i>C. vulgaris</i> inmóvil (PVA 15% + alginato 1%)*	0,1782	170,59	2'124.387,5	Autor
<i>S. acutus</i> inmóvil (PVA 15% + alginato 1%)*	0,240	126,67	1'580.949,7	Autor
Bentonita*	49,75	0,611	1.984,5 [195]	Tahir & Naseem [196]
Esmectita	40	0,760	--	Tahir & Naseem [196]
Carbón de palma tratado con ácido	44,68	0,680	--	Tahir & Naseem [196]
<i>Streptomyces noursei</i>	10,6	2,868	--	Veglio & Beolchini [75]
<i>Halimeda opuntia</i>	40	0,760	--	Veglio & Beolchini [75]
Salvado de arroz	0,1	304	121.600,0 [197]	Mohan & Pittman [60]
Residuos de zanahoria	45,1	0,674	--	Mohan & Pittman [60]
Perlas de quitosan y goetita	30,4	1	50.000,0 [195]	Mohan & Pittman [60]
Resina de Amberlita IR-120	67,7	0,449	1.571,5 [195]	Mohan & Pittman [60]
Esferas protonadas de alginato	77	0,395	1'471.416,85 [195]	Mohan & Pittman [60]
Biomasa de <i>Aspergillus</i>	15,6	1,94	--	Mohan & Pittman [60]
<i>Chlorella sorokiniana</i> inmovilizada en esponja de lavado	69,26	0,438	-	Akhtar et al

Al igual que los costos asociados a las microalgas en la **Tabla 4-27**, los costos de tratamiento secundario de un litro de agua residual solo contemplan los reactivos usados para producir la biomasa sin contar con el dióxido de carbono. La tabla anterior presenta algunas de las alternativas consideradas como factibles para el tratamiento secundario

⁷ * Significa que el bioadsorbente ha sido usado en agua residual del proceso de curtido

de agua del proceso de curtido. Las microalgas libres evaluadas, presentan una capacidad de adsorción mayor o comparable con algunos bioadsorbentes como la biomasa de *Aspergillus*, *Streptomyces noursei* o el salvado de arroz, de esta forma, las microalgas serían preferibles en el tratamiento secundario del agua residual del proceso de curtido, sin embargo, existen otros bioadsorbentes con mayor capacidad de adsorción como la bentonita o la resina de amberlita y cuyo valor es menor al de microalgas libres, aunque la mayor capacidad de adsorción la presentan las esferas protonadas de alginato y es mayor de 3,9 a 5,5 veces en comparación con *S. acutus* y *C. vulgaris* respectivamente, sin embargo su alto costo impide que este material sea utilizado en el tratamiento secundario del agua de curtido. El tratamiento más costoso es el relacionado a las microalgas inmóviles por lo tanto este tratamiento también debe ser descartado.

La **Tabla 4-28** también sugiere que las microalgas libres *C. vulgaris* y *S. acutus* no son la alternativa más económica para el tratamiento secundario y por ello no se recomienda su uso bajo los procesos de obtención, recuperación y pretratamiento utilizados en este trabajo. Para lograr que estas microalgas puedan ser usadas en este proceso de remoción de cromo sin implicar un alto costo económico para los empresarios de las curtiembres, es necesario realizar:

- Optimización del proceso de cultivo de la biomasa como el cambio de medio nutritivo, adecuación del sistema de aireación para una mejor mezcla e incorporación de CO₂ y adecuación de la intensidad lumínica para mejorar la productividad de biomasa
- Modificación de la biomasa por tratamiento ácido o básico con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de la microalga tal como lo propone Lesmana et al. [4] Wang y Chen [94] y Prigione et al. [95]
- Buscar otros soportes de inmovilización económicos y resistentes química y físicamente. A pesar que la formulación de PVA 15% + alginato 1% genera un soporte muy costoso y reduce la capacidad de adsorción de las microalgas, evita una separación que puede ser costosa o poco efectiva de las microalgas usadas para el tratamiento secundario, por ello es necesario encontrar un soporte de microalgas con las características indicadas.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- A lo largo de esta investigación se observó la constante necesidad por encontrar la manera más efectiva para remover el cromo y otros contaminantes presentes en las aguas residuales, los residuos sólidos y emisiones gaseosas del proceso de curtido de pieles para evitar los efectos negativos de estos sobre el medio ambiente, la salud de los trabajadores y personas que viven alrededor de estas industrias y las sanciones económicas impuestas por las entidades reguladoras del gobierno. Esto, ha fomentado la implementación de diferentes alternativas para lograr el propósito planteado, algunas de estas con éxito, cuando existe el interés permanente por mejorar el proceso productivo del curtido de pieles con el fin de cumplir con la normatividad exigida y acceder al mercado internacional para lograr mayores ganancias, con la consecuencia adicional de generar un beneficio ambiental. Sin embargo en otros casos, por bajos recursos, paradigmas sobre la forma de realizar el proceso de curtido y poco interés de parte los dueños de curtiembres y trabajadores con bajo nivel de capacitación, el rechazo a estas alternativas a ocasionado que la evolución del este sector industrial sea lento.
- La evaluación de la calidad del agua de la etapa de curtido permitió conocer parte de la composición del agua residual del proceso de curtido, su comportamiento frente al tratamiento de precipitación básica a diferentes valores de pH, la cantidad real de cromo que se puede remover a partir un agua residual por medio de las microalgas libres e inmovilizadas y el efecto de otros compuestos

presentes en esta clase de agua sobre la bioadsorción del metal. Esta caracterización y los experimentos llevaron a la conclusión de que la remoción de cromo por parte de las microalgas usadas no puede reemplazar el proceso fisicoquímico tradicional de remoción de cromo en aguas de curtiembre, sin embargo este proceso puede servir como tratamiento complementario del proceso fisicoquímico para poder cumplir con la normatividad nacional.

- El crecimiento y la producción masiva de la microalga es alta a escala de laboratorio logrando una productividad máxima de $2,98 \text{ mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$ para *S. acutus* y $2,83 \text{ mg L}^{-1}\text{h}^{-1}$ para *C. vulgaris* en medio de cultivo de 0,2 litros. Sin embargo al aumentar el volumen del medio de cultivo a 1500 litros la productividad disminuyó un 98% y esta reducción se atribuye principalmente a la carencia de luz sobre todo el volumen del medio de cultivo y una baja concentración de dióxido de carbono por lo cual reduce el proceso fotosintético de las células y con ello reduce la multiplicación celular.
- Durante el proceso de inmovilización de las microalgas se reconocieron las diferentes variables influyentes en la calidad de los pellets obtenidos. Dentro de estas variables se considera:
 - La formulación del soporte polimérico: durante la fase experimental se realizó tres formulaciones diferentes variando la concentración de PVA (15% y 17%) y se incluyó un 1% p/p de alginato de sodio a la formulación de PVA 15%. Esta última formulación presentó las mejores características de procesamiento y fue seleccionada como material de soporte de las microalgas.
 - Las propiedades fisicoquímicas del alcohol polivinílico como el porcentaje de hidrólisis y el porcentaje de polimerización influyen en la formación de las esferas de alcohol polivinílico. La solubilidad parcial del alcohol polivinílico hace que permanezcan en solución partículas grandes del sólido y taponen la aguja de alimentación por lo cual suceden derrames y pérdidas del polímero.
 - El tiempo de entrecruzamiento del alcohol polivinílico y el tiempo de fosforilación influyen en la resistencia química y física del material de soporte. Se encontró que las esferas deshidratadas de PVA 15% +

alginate 1% + *S. acutus* 3,3% que duraron más tiempo en las soluciones de ácido bórico y ortofosfato de sodio, resistieron un esfuerzo promedio de 144,67 MPa antes de la fractura del material, mientras que las esferas deshidratadas de PVA 15% elaboradas acorde a la metodología de Chen y Houngh [122] resistieron un esfuerzo máximo de 13,99 MPa a una deformación del 50% y en la mayoría de las esferas no se alcanzó la fractura del material.

Esto indica que las esferas que duraron más tiempo en la solución ácida y en la solución de fosfato son diez veces más resistentes que las esferas obtenidas bajo el procedimiento propuesto por los autores mencionados. Respecto a la resistencia química, la formulación de PVA 15% + Alginato 1% + *S. acutus* 3,3% permanecieron intactas durante un largo periodo de tiempo (3 meses) en la mayoría de las soluciones amortiguadoras y de agua residual, mientras que las esferas de PVA 15% se disolvieron en la mayoría de las soluciones amortiguadoras y de agua residual en un lapso no mayor de 24 horas.

- El tiempo de entrecruzamiento del alcohol polivinílico y el tiempo de fosforilación también influyen en el proceso de bioadsorción de cromo pues entre mayor sea el tiempo de entrecruzamiento del polímero cubre mayor cantidad de sitios activos para la adsorción de las microalgas reduciendo su capacidad de remover cromo y también reduce la velocidad de adsorción por el incremento de la resistencia a la difusión de la solución acuosa dentro del material de soporte de las microalgas.
- Los diseños de experimentos desarrollados permitieron definir la influencia de las cuatro variables evaluadas en el proceso de bioadsorción de cromo en las microalgas y con ellos se llegó a las siguientes conclusiones:
 - Las variables de pH, concentración de microalga y concentración de cromo presentaron relevancia estadística por lo tanto son factores que influyen de forma importante en la bioadsorción del metal sobre el material biológico.

- La temperatura no es una variable importante estadísticamente, sin embargo los factores combinados de esta variable con las demás variables o consigo misma si lo son, por lo tanto no debe ser una variable descartable en el proceso de bioadsorción de cromo sobre las microalgas.
 - El pH tiene un efecto contrario en la remoción de cromo de agua sintética por ambas microalgas libres y la remoción de cromo de agua residual por microalgas libres e inmóviles. Esto se debe a que en agua residual, el incremento de pH favorece la precipitación básica separando el metal en forma de hidróxido de cromo sólido, mientras que la superficie de la microalga adsorbe otros compuestos presentes en el agua residual. Esto no sucede con el agua sintética ya la presencia de iones que compiten por los sitios activos de la microalga, es limitada y la precipitación básica es menor como se puede observar en la **Tabla 4-11** y la **Tabla 4-13**, sin embargo el cambio de pH también determina la disponibilidad de los sitios activos de la superficie de la microalga para la adsorción y su selectividad frente a los diferentes iones presentes en la solución a tratar.
 - La mayor concentración de cromo reduce la remoción de este metal por las microalgas posiblemente por la interacción de otras especies químicas en el agua residual y por una limitada cantidad de sitios activos capaces de adsorber cromo frente a la mayor oferta del mismo en la solución. Sin embargo el incremento de la concentración de cromo también tiene un efecto positivo por aumentar la fuerza motriz de la adsorción del metal sobre la microalga.
 - La concentración de microalga tiene un efecto positivo por existir mayor disponibilidad de sitios activos para la adsorción de cromo sin embargo una cantidad elevada de microalga hace que estos sitios activos se traslapen, las células de microalga se aglomeran y el área superficial para la adsorción disminuya, reduciendo también la capacidad de adsorción del metal pesado, aunque esto no sucede mientras las microalgas inmovilizadas en la matriz polimérica.
- El desarrollo del diseño experimental indicó que la mayor remoción de cromo sucede en agua sintética entre un 88,2% usando *C. vulgaris* como agente bioadsorbente a un pH de 4,5, 2,34 g/L de microalga, una temperatura de 27°C y

una concentración de cromo de 20 mg/L, mientras que la remoción de cromo por *S. acutus* fue del 87,1% a un pH de 5,34. 2,0 g/L de microalga, una temperatura de 27°C y una concentración de cromo de 20 mg/L.

- La remoción de cromo presente en agua residual por parte de ambas microalgas libres, se redujo en un 30,01% para *C. vulgaris* y 26,41% para *S. acutus* por una mayor interacción entre los grupos funcionales del alga y otros compuestos presentes en el agua residual, los cuales son competencia para el cromo en el proceso de bioadsorción.
- La remoción de cromo de agua residual para ambas microalgas inmovilizadas se reduce un 57% comparando con la bioadsorción de cromo de agua residual por *C. vulgaris* libre y un 50 % comparando con la bioadsorción de cromo de agua residual por *S. acutus* libre y se debe a la reducción de los sitios activos de la superficie del alga luego de la inmovilización y la destrucción parcial de los mismos con la posterior liberación de estos a la solución.
- Los modelos de capacidad de adsorción de cromo de agua sintética por alga libre indicaron que este proceso se lleva a cabo de manera física principalmente sobre una superficie celular heterogénea según el modelo de Freundlich y Dubinin - Raduschkevich donde la energía de adsorción de cromo disminuye de manera lineal como lo predice el modelo de Temkin, a medida que la superficie se satura con el metal por motivo de repulsión electrostática con otros cationes, de esta forma la adsorción también se reduce y los calores de adsorción predichos por el modelo de Temkin ($0,071 \pm 0,0074$ KJ/mol y $0,072 \pm 0,013$ KJ/mol) son bastante bajos indicando que la adsorción es de carácter físico como lo predice el modelo de Freundlich.
- A diferencia de la remoción de cromo de agua sintética por parte de ambas microalgas libres, la remoción de cromo de agua residual se puede representar por el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich al mismo tiempo, esto indica que la adsorción de cromo se presenta en una superficie con zonas que mantienen la misma afinidad por el cromo a pesar de las repulsiones

electrostáticas y zonas donde estas últimas son muy importantes y por ello se reduce la capacidad de adsorción a medida que el cromo adsorbido cubre la superficie de la microalga en esos sectores. Aunque los modelos presentan un buen ajuste, estos no han considerado la participación de otros iones presentes en el agua residual sin embargo los modelos multicomponentes propuestos aunque presentan buenos ajustes tampoco representan de forma correcta los datos experimentales. La adsorción es de carácter físico según el factor de **intensidad de adsorción n** de Freundlich y los calores de adsorción predichos por el modelo de Temkin ($0,911 \pm 0,10$ y $0,662 \pm 0,24$ KJ/mol). La máxima capacidad de adsorción de las microalgas según el modelo de Langmuir para *C. vulgaris* y *S. acutus* es 14,78 mg/g y 20,08 mg/g respectivamente

- La capacidad de adsorción de cromo de agua sintética puede ser representada por los modelos simples de Langmuir y Freundlich, el modelo de Temkin, Dubinin – Radushkevich y el modelo multicomponentes de Langmuir – Freundlich. Los modelos simples indican que la adsorción se realiza de forma similar a la presentada por algas libres, donde la superficie de la microalga presenta afinidades similares por el cromo en algunos sectores y afinidades diferentes en otros sectores, adicionalmente esta superficie heterogenea también presenta adsorción sobre los poros como lo supone el modelo de Dubinin – Radushkevich. El modelo combinado multicomponente de Langmuir – Freundlich no solo presenta un buen ajuste, también capacidades de adsorción coherentes con los datos obtenidos experimentalmente, por lo tanto se puede suponer que este modelo a diferencia de la adsorción de cromo de agua residual por algas libres si puede representar la adsorción de metal en algas inmovilizadas. La capacidad máxima de adsorción, predicha por este modelo para *C. vulgaris* y *S. acutus* inmóviles son 0,163 mg/g y 0,232 mg/g respectivamente.
- Los experimentos cinéticos indican que el tiempo que le tomó a *C. vulgaris* libre en llegar al equilibrio, fue de 40 minutos y su velocidad de adsorción es 0,808 mg.CrIII / min, mientras que el tiempo de equilibrio para *S. acutus* libre fue de 30 minutos y su velocidad es 0,834 mg.CrIII / min. El tiempo de equilibrio para *C. vulgaris* inmóvil es de 400 minutos con una velocidad de 0,060 mg.CrIII / min y para *S. acutus* es de 360 minutos con una velocidad de 0,071 mg.CrIII / min. El

factor de efectividad de *C. vulgaris* es 0,074 y para *S. acutus* es 0,085; lo que indica que los fenómenos de transferencia de masa en los experimentos de adsorción por microalgas inmovilizadas son muy importantes.

- Los modelos evaluados de cinética de adsorción de cromo en microalga libre fueron los de pseudo primer orden, pseudo segundo orden, modelo de difusión intraparticular, modelo de Elovich y modelo de primer orden reversible. Las curvas cinéticas presentan dos sectores, el primero con tendencia lineal y el segundo es un comportamiento constante luego del tiempo de equilibrio. Para el primer sector, los modelos de pseudo primer orden, difusión intraparticular y primer orden reversible brindan un alto ajuste en el caso de la remoción de cromo por *C. vulgaris*, esto indica que la cinética de adsorción para este sector se encuentra controlada por efectos de transferencia de masa como la difusión de la solución de agua residual sobre la superficie del alga y se presenta un dinamismo entre la adsorción y desorción de cromo a lo largo de este primer sector. En el caso de *S. acutus*, el modelo de difusión intraparticular no presenta un buen ajuste y su tendencia no es lineal por lo tanto puede deberse a que el fenómeno de difusión intraparticular no es el paso controlante más importante. Para ambas microalgas también se evaluaron los modelos sobre la curva completa y el que mejor representa los datos, es el modelo de pseudo segundo orden que predice que el paso controlante en la cinética, es la bioadsorción y es de carácter predominantemente físico pues el modelo de Elovich que predice que esta adsorción es de tipo químico, no presenta el mejor ajuste.
- El modelo cinético de difusión de poro fue usado para evaluar los datos experimentales de adsorción de cromo de agua residual por las microalgas inmovilizadas. Este modelo pudo representar con un coeficiente de determinación del 98 a 99% los datos experimentales y a partir de este modelo se logró obtener las constantes de transferencia de masa como la difusividad efectiva Difusividad efectiva ($3,50E-6 \text{ cm}^2/\text{min}$ y $4,06E-6 \text{ cm}^2/\text{min}$ para *C. vulgaris* y *S. acutus* respectivamente), el coeficiente de transferencia de masa en el líquido ($0,065 \text{ cm}/\text{min}$) y el factor de porosidad promedio de las esferas bioadsorbentes ($3,2$ y $3,0$ para *C. vulgaris* y *S. acutus* respectivamente)

5.2 Recomendaciones

- Mantener el proceso de evaluación continua de los procesos de curtido de pieles para observar la evolución de estos y realizar una evaluación de la calidad de agua residual de estos procesos donde se incluya además de los parámetros principales, la concentración de otros metales con el fin de poder evaluar el efecto de estos en la remoción de cromo por el proceso de bioadsorción con microalgas.
- Realizar el diseño y la construcción de un fotobioreactor con un volumen superior al alcanzado a escala de laboratorio para la producción masiva de las microalgas teniendo en cuenta las variables más influyentes en el crecimiento de las mismas como la intensidad lumínica y la concentración de dióxido de carbono en el medio de cultivo.
- Evaluar otras especies de microalgas, su pretratamiento (calor, adición de ácido o adición de base) y otros materiales de soporte de las microalgas con el fin de encontrar aquel o aquellos bioadsorbentes con alta capacidad de adsorción y que sean resistentes a los esfuerzos mecánicos y la presencia de sustancias químicas pero que permitan una difusión adecuada de la solución que contiene el metal pesado al interior del soporte para que pueda estar en contacto con las microalgas.
- Realizar un estudio de selectividad del cromo frente a la presencia de iones como el sodio, el calcio, magnesio, hierro y aluminio para establecer una alternativa de pretratamiento con el fin de remover estos iones, mejorar el proceso de bioadsorción de cromo y generar un modelo de capacidad de adsorción que prediga la influencia de estos iones en la remoción de cromo de agua residual usando microalgas y otros materiales de origen biológico.
- Determinar de manera experimental las constantes de transferencia de masa y porosidad, presentes en el *Modelo de difusión de poro* usado para representar la cinética de remoción de cromo por microalgas inmovilizadas y validar su ajuste con los datos experimentales.

- Evaluar alternativas de tratamiento, luego de que la microalga ha perdido su selectividad y efectividad de remoción de metales pesados, para evitar trasladar el problema de contaminación del agua a la generación de residuos sólidos peligrosos.

6. Anexo A: Matrices de identificación de aspectos ambientales e impactos ambientales de las actividades de las curtiembres

Tabla 6-1: Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de ribera
[1,2,3,4,5,7,9,12,13,14 [17]]

Operación / Proceso	Aspectos ambientales	Impactos ambientales
Remojo	Alto consumo de agua Efluentes cargadas con sales de curado, SDT, insecticidas y biocidas como los clorofenoles, alto aporte de DBO Generación de alto ruido en los fulones	Uso del recurso hídrico Contaminación hídrica Suelos erosionados Afectación de las especies acuáticas aerobias Molestias auditivas
Pelambre y calero	Efluentes alcalinos con alto contenido de sulfuros, mercaptanos, materia orgánica (keratina, enzimas) y cal Generación de alto ruido en los fulones	Contaminación hídrica Malos olores, Gases tóxicos Molestias auditivas
Descarnado y dividido	Residuos sólidos y líquidos de materia orgánica y alto valor de DBO	Oportunidad de obtener valor agregado sobre los residuos sólidos. Afectación de las especies acuáticas aerobias en los cuerpos de agua Fomento de las condiciones anaerobias Malos olores
Desencalado, purgado	Efluentes con cal, compuestos nitrogenados, enzimas, ácido orgánicos (ácido fórmico), cloruros sulfuros y sulfatos, alta DQO y DBO	Afectación de las especies acuáticas aerobias en los cuerpos de agua Fomento de las condiciones anaerobias Malos olores, irritación de las mucosas y el sistema respiratorio de los trabajadores y comunidad cercana
Desengrasado	Emisión de COV's y efluentes salinos y grasas	Contaminación atmosférica Problemas respiratorios en los trabajadores y comunidad cercana Erosión en los sitios de descarga del efluente

Tabla 6-2 Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de curtido y post curtido [1,2,3,4,5,7,9,12 [21]]

Operación / Proceso	Aspectos ambientales	Impactos ambientales
Piquelado y Curtido al cromo	Efluentes fuertemente ácidos con contenido de cromo trivalente entre 1500 y 4000 ppm, sulfatos, cloruros, magnesio, carbonato de calcio, fenoles En caso de post tratamiento con hidróxido de sodio, se genera un sólido de hidróxido de cromo Generación de alto ruido en los fulones	Elevada carga del metal en las corrientes hídricas, causando bioacumulación e intoxicación en las especies acuáticas Posibilidad de oxidación del cromo trivalente a hexavalente. Recuperación de cromo trivalente mediante disolución del lodo con ácido sulfúrico Molestias auditivas
Curtido al tanino	Efluentes con altos valores de DBO	Posibilidad de consumo total del oxígeno disuelto disponible Afectación de las especies acuáticas aerobias en los cuerpos de agua Fomento de las condiciones anaerobias Malos olores

Tabla 6-3 Aspectos e impactos ambientales identificados en la etapa de acabado [1, 2, 3, 4, 7, 9,12 [21]]

Operación / Proceso	Aspectos ambientales	Impactos ambientales
Teñido	Emisiones de COV's, PM10, PM2,5	• Contaminación atmosférica y efectos sobre la salud de los trabajadores y población cercana
Secado de cueros	<ul style="list-style-type: none"> • Emisiones de COV's • Consumo de energía 	<ul style="list-style-type: none"> • Contaminación atmosférica y efectos sobre la salud de los trabajadores y población cercana • Uso del recurso energético

Tabla 6-4 Aspectos e impactos ambientales adicionales dentro de las curtiembres [1, 2, 3, 4, 7, 9,12 [21]]

Operación / Proceso	Aspectos ambientales	Impactos ambientales
Generación de vapor	Emisiones de CO ₂ , NO _x , SO _x , COV's	Contaminación atmosférica
Limpieza de las trampas de sólidos y grasas	Disminución de los valores de pH, producción de gases sulfurosos	Generación de malos olores e irritación de mucosas, sistema respiratorio y conjuntivo
Lavado de instalaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Uso y contaminación del recurso hídrico 	

7. Anexo B: Diagramas de flujo de los procesos y operaciones en las curtiembres con sus respectivas descargas contaminantes

Figura 7-1: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de ribera [4]

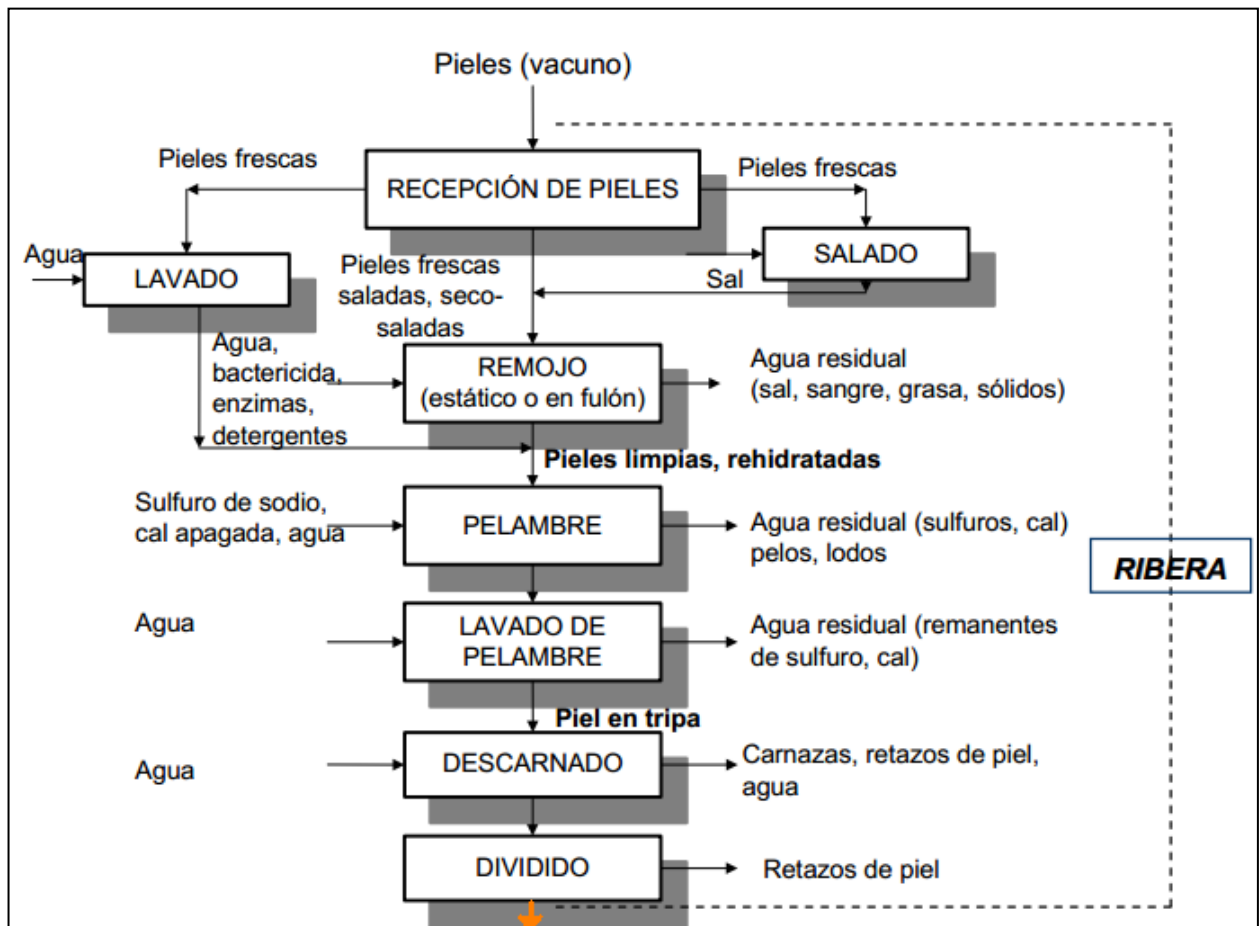


Figura 7-2 Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de curtido [4]

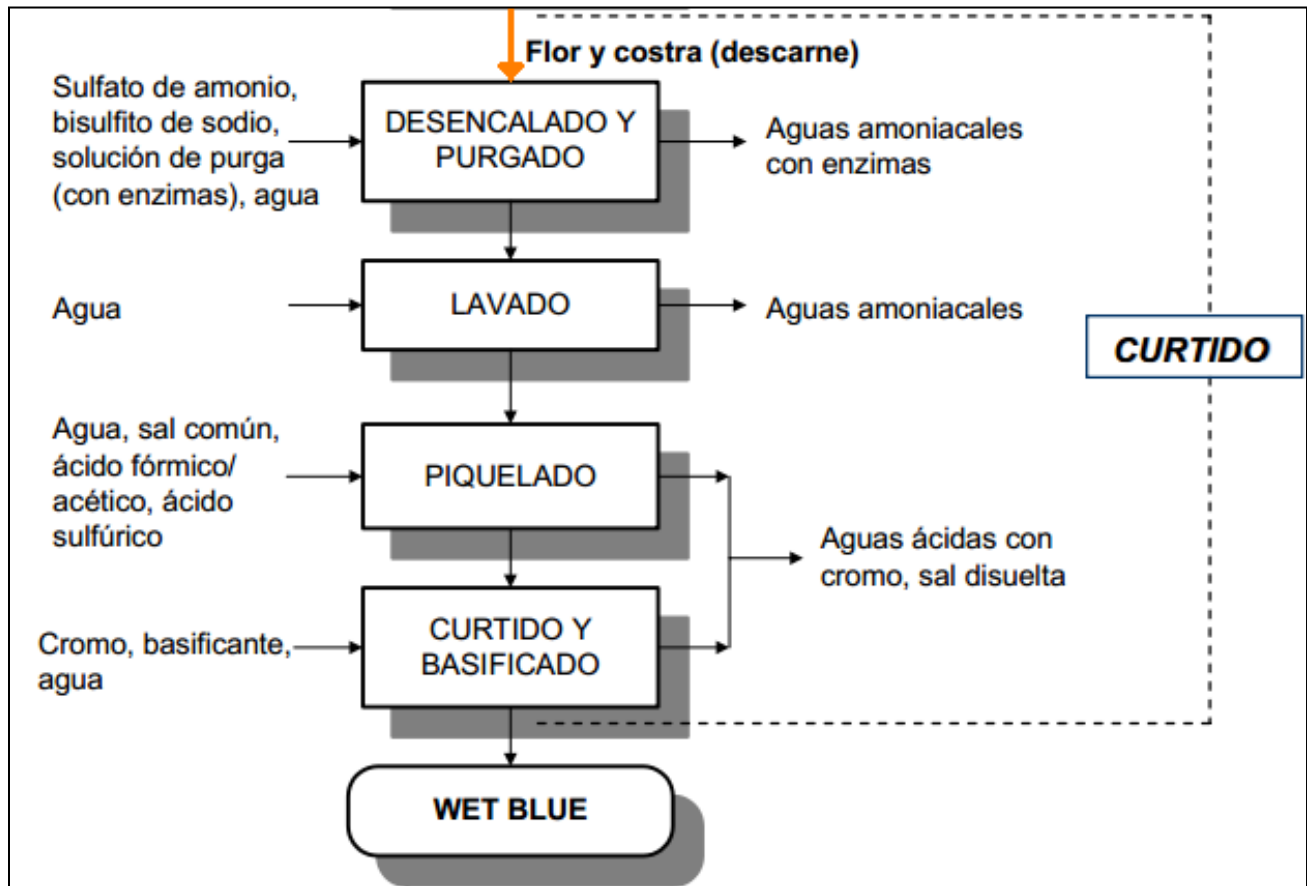


Figura 7-3: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de postcurtido [4]

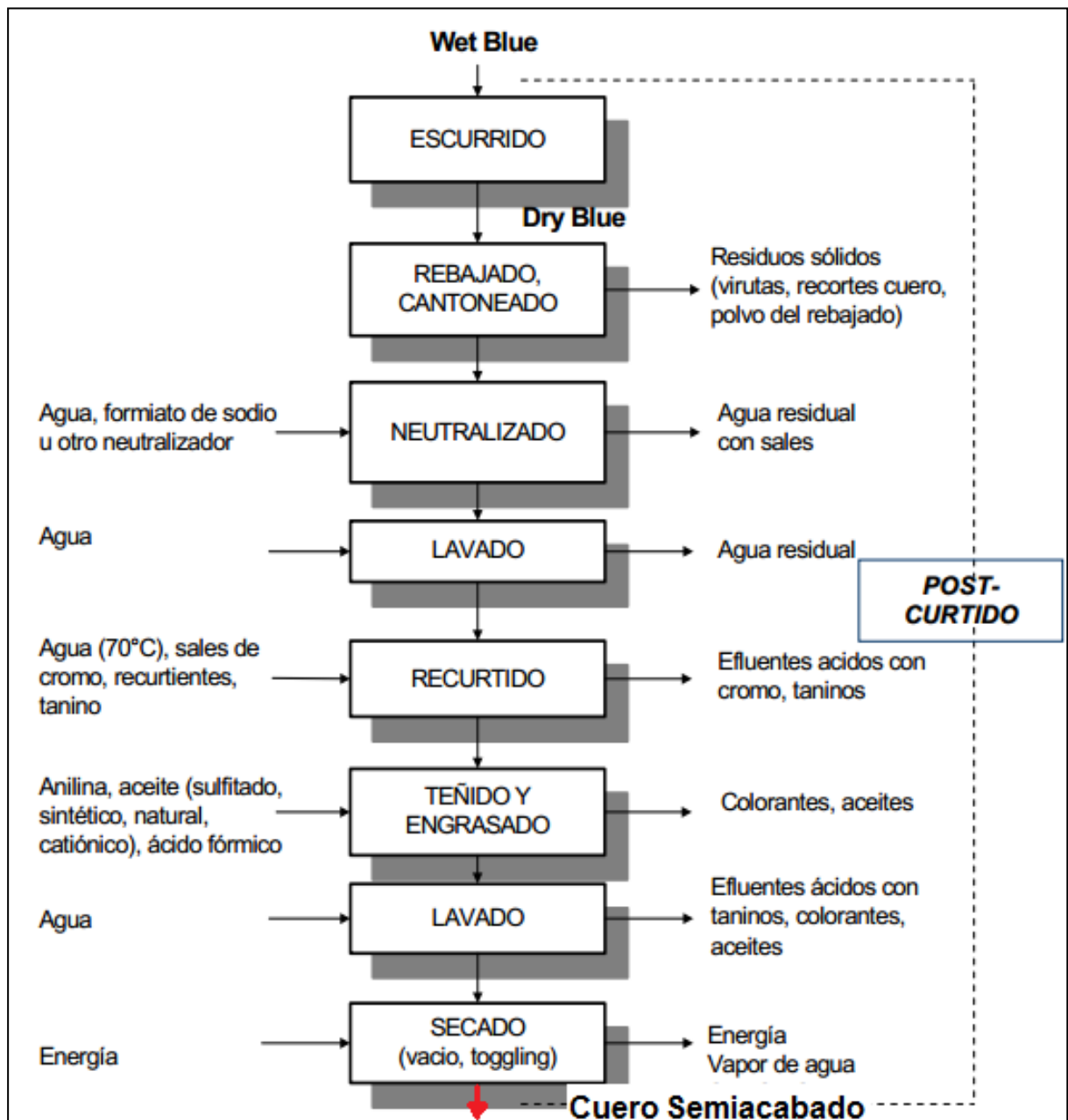
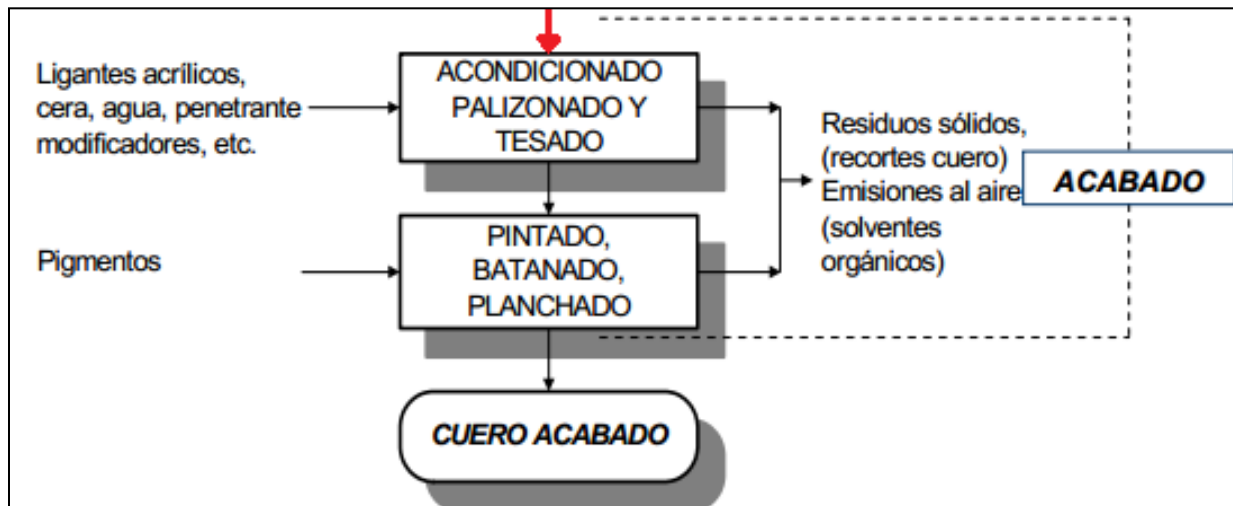


Figura 7-4: Operaciones, procesos y residuos generados en la etapa de acabado [4]



8. Anexo C: Comparación de los tipos de curtido y los agentes curtientes.

Tabla 8-1: Características de los diferentes tipos de curtido y los agentes curtientes usados [1, 4]

Tipo de curtido	Tipo de agente curtiente	Uso	Ventajas	Desventajas
Curtido vegetal	Taninos vegetales	Suelas de zapatos	<ul style="list-style-type: none"> Alta disponibilidad y variedad de taninos en la naturaleza. Se obtienen cueros de buena calidad 	<ul style="list-style-type: none"> Alto costo Al aumentar el pH por encima de 6, los taninos se oxidan y pierden su capacidad curtiente Requiere mayor tiempo de curtido
Curtido mineral	Sales de cromo	Ropa, accesorios, calzado, etc.	<p>Amplio uso Mejores propiedades en el cuero Soporta temperaturas desde 100 °C hasta 300 °C. Menor tiempo para curtir la piel Producto económico</p>	<p>Producto contaminante Puede pasar de Cr³⁺ a Cr⁶⁺ y convertirse en un material peligroso</p>
	Sales de hierro	Compuesto auxiliar en proceso de curtido	Estas sales se difunden más rápido sobre la piel, en comparación con las sales de cromo y de aluminio	<ul style="list-style-type: none"> Adsorción de hierro por mecanismos físicos, por lo tanto su temperatura de contracción es menor se encuentra entre los 65 a 100 °C
	Sales de aluminio	Vestimenta	<ul style="list-style-type: none"> Son sales incoloras. Mejoran la calidad del curtido cuando se usan en combinación con otros agentes curtientes 	<ul style="list-style-type: none"> Si se usan las sales de aluminio como único agentes curtiente, los cueros obtenidos con esta técnica se descurten con facilidad
	Sales de circonio	Compuesto auxiliar en proceso de curtido	<ul style="list-style-type: none"> Son sales incoloras Los cueros obtenidos con estas sales son resistentes al lavado, con una temperatura de contracción cercana a los 100 °C y curtido uniforme. 	<ul style="list-style-type: none"> Se deben usar a valores muy bajos de pH. Requiere una neutralización más fuerte por más tiempo Son sales con alto costo.

Curtido sintético	Aldehidos, quinona	Compuesto auxiliar en proceso de curtido de los taninos naturales	Curtido más uniforme Mayor penetración de los taninos en la piel	Alto costo Adiciona materia orgánica a los efluentes
	Taninos sintéticos	Pueden reemplazar los taninos naturales	No sufre oxidación como los taninos naturales Son útiles para producir cueros más blandos	• Presentan menor poder de relleno en comparación que los taninos vegetales

9. Anexo D: Revisión bibliográfica sobre agentes bioadsorbentes

Tabla 9-1: Resumen bibliográfico de materiales bioadsorbentes usados para la remoción de cromo y otros metales

Bioadsorbente	Condiciones de proceso	Modelo de bioadsorción utilizado	Autor(es)
Desechos Agrícolas			
Cáscara de granadilla	Material convertido en carbón activado. Remoción de cromo VI pH óptimo: 1.0	Isotema de Langmuir $Q_e = 35,2 \text{ mg g}^{-1}$	Nemr, Ahmed El [86]
Cáscara de almendra, avellana y nuez	Remoción de cromo VI Tiempo equilibrio = 100 min pH óptimo = 2,0 - 3,5 Concentración inicial de cromo = 0,5mM. $T^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C}$	Langmuir y Freundlich $Q_e = 8.01, 8.28 \text{ y } 3.40 \text{ mg/g}$ para cáscara de nuez, avellana y almendra respectivamente. Porcentajes de remoción para cascara de nuez, avellana y almendra, fueron 85.32, 88.46 and 55.00%, respectivamente	Pehlivan & Altun [87]
Cáscara de almendra	Material convertido en carbón activado $T^\circ\text{C} = 25^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ pH evaluados = 1 - 4 Tamaño de partícula: 0,63 - 1,5 mm	Freundlich, Langmuir, Dubinin - Radushkevich, Temkin $Q_e = 190,3 \text{ mg/g}$	Demirbas et al [85]
Semillas de <i>Tamarindus indica</i>	Remoción de cromo VI Tiempo equilibrio = 150 min Agitación = 70 rpm Concentración inicial cromo 10 mg/L pH = 4, 6, 9	Freundlich Modelo cinético de primer orden reversible $K_f = 2,09 - 4,99 \text{ Lmg}^{-1}$	Agarwal et al [84]
Cáscara de maracuya	Remoción de cromo III y plomo II Concentración metal 5 mg/L pH óptimo= 5,0 tiempo total = 360 min	Modelo cinético de pseudo segundo orden y Langmuir Velocidad = $1.48 \times 10^{-2} \text{ gmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para cromo y $4.70 \times 10^{-3} \text{ gmg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para Cr(III) y Pb(II) $Q_e = 85.1 \text{ y } 151.6 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente	Jacques et al [88]
Cáscara de pistacho	Remoción de cromo VI pH= 2 - 8 concentración bioadsorbente = 0,5 - 8 g/L concentración metal 50 - 200 mg/L $T^\circ\text{C} = 5 - 50^\circ\text{C}$ Tiempo contacto = 1 - 60 min	Efectividad 99% bajo condiciones óptimas Modelo de pseudo segundo orden y Langmuir $Q_e = 116,3 \text{ mg/L}$	Moussavi & Barikbin [89]
Bacterias			
<i>Bacillus thuringiensis</i>	Remoción de cromo VI	Isotema de Freundlich y	Sahin & Öztürk

	mediante las células, las esporas y los cristales que forma pH: 2.0 T°C: 15, 25 y 35 °C Tiempo residencia: 480 min [] alga: 1 g L ⁻¹	Langmuir; Qe mg g ⁻¹ : 28,6 (células) Qe mg g ⁻¹ : 34,2 (esporas y cristales)	[188]
<i>Microbacterium liquefaciens</i>	Biomasa inmóvil en PVA Remoción de cromatos por reducción Tiempo contacto = 4 – 20 días	Efectividad de remoción= 98%	Pattanapitpaisal et al [82]
<i>Bacillus circulans</i> y <i>Bacillus megaterium</i> <i>Bacillus coagulans</i>	Aislados de los efluentes de aguas residuales de curtiembres Tiempo bioacumulación 24 h Concentración inicial Cr VI = 50 mg/L	Pueden acumular 34,5 mg/g (<i>B. circulans</i>) y 32,0 mg/g (<i>B. megaterium</i>) 23,8 y 39,9 mg/g en <i>B. coagulans</i> viva y muerta respectivamente	Srinath et al [189]
<i>Shewanella alga</i>	Reducción de cromo VI Biomasa viva Concentración inicial metal 4,8 – 260 mg/L Ensayos aerobios y anaerobios	Modelo de monod Mayor reducción en ensayos aerobios Formación de precipitado de Cr(OH ₃) luego de reducción	Guha et al [83]
<i>Pseudomonas ambigua</i>	Remoción cromo VI por bioacumulación Incubación por 48 horas Agitación de solución = 250 rpm	Crecimiento en caja de petri con 2000 mg/L de cromo VI y en solución con 250 mg/L CrVI	Coleman & Paran [198]
<i>Bacillus sphaericus</i>	Biomasa muerta y viva Agitación = 150 rpm Concentración Cr VI = 30 mg/L pH 4.0 Tiempo total = 24 h T°C = 30 °C	Remoción entre un 25 para biomasa viva y 44% biomasa muerta	Velásquez & Dussan [199]
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	Evaluación multimetálica Biomasa inmovilizada en Amberlite XAD-4 pH óptimo = 6,0 Concentración inicial metales = 20 – 50 ug / 100 ml	Remoción de cromo y otros metales entre el 98 y 99%	Baytak & Türker [92]
Hongos y Levaduras			
Cladosporium cladosporioides libre e inmovilizada en un material keratinoso	Remoción de Oro. pH: 1-5 Biomaterial libre: 1 g Tiempo residencia: 60 min Agitación: 120 rpm Concentración metal: 50 – 100 mg/L Columna empacada Tiempo de máxima remoción: 20 minutos	Isotema de Freundlich Estudio de curvas de ruptura Capacidad máxima de adsorción 100 mg Au g ⁻¹ bioadsorbente en agua sintética y 36 mg Au g ⁻¹ bioadsorbente inmovilizado.	Pethkar & Paknikar [105]
<i>Fusarium solani</i> <i>Mucor circinelloides</i> <i>Cunninghamella elegans</i> , y <i>Rhizopus</i>	Hongos aislados de los efluentes de las curtiembres Tratamiento térmico y básico Agitación = 110 rpm	Remoción de cromo de agua residual entre el 30% y el 38% por <i>C. elegans</i> Remoción del 70% por <i>C.</i>	Prigione et al [95]

<i>stolonifer</i>	T°C = 30°C Concentración biomasa 15 g biomasa fresca, 1,5 biomasa tratada Tiempo = 24 horas Concentración de cromo 0,4 – 400 mg/L Prueba en agua sintética y real	elegans pretratada con base.	
Diferentes levaduras	Bioacumulación de cromo VI y cromo III. Cultivo de 3 días con una concentración de cromo 0,1 – 0,5 mM	Tolerancia a cromo III = 0,25 – 5 mM Tolerancia a cromo VI 0,1 – 0,5 mM Qe = 0,29 – 11,1 mgCrIII/g Qe = 0,21 – 3,3 mgCrVI/g	Ksheminska et al [93]
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Biomasa viva, inmovilizada y secada a 100°C pH óptimo remoción cromo VI = 2,0 pH óptimo remoción cromo III = 5,0 T equilibrio = 60 – 100 min	Qmax = 5,5 – 94 mg/g CrVI Qmas CrIII = 13,26 mg/g Mayor selectividad para plomo y níquel Comportamiento endotérmico y exotérmico con máxima remoción en 25 °C	Wang & Chen [94]
<i>Aspergillus niger</i> inmovilizada en polisulfonato	Remoción multimetálica Columna empacada: 4,7 g de biomasa empacada. pH: 5-7	Modelo cinético de Thomas Qe: 1,08 a 10,05 mg metal g ⁻¹ bioadsorbente.	Kapoor & Viraraghavan [101]
<i>Lentinus sajor-caju</i>	Remoción de cromo hexavalente por biomasa libre e inmóvil pH 2.= Tiempo de equilibrio: 2h Temperaturas evaluadas: 5 – 40 °C	Isotemas de Freundlich y Langmuir. Qe: 18.9 mg/g biomasa libre y 32.2 mg/g biomasa inmóvil. Cinética de pseudo-segundo-orden	Arica & Bayramoglu [106]
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Biomasa libre e inmóvil pH 2,0 Agitación 100 rpm Relación soln – biomasa = 10 :1 Concentración inicial Cr VI = 100 mg/L	Modelo Freundlich Remoción de Cr VI por biomasa libre = 73,98 % Remoción de Cr VI por biomasa inmóvil = 63,54%	Prakasham et al [167]
Microalgas, macroalgas y especies vegetales			
<i>Spirogyra sp.</i> inmovilizada en silica-C2EXBr2 <i>AlgaSORB sp</i>	remoción multimetálica pH óptimo: 5-7 tiempo máximo: 20 min % remoción: 50 -100 (depende del metal al pH óptimo)	Isoterma de Langmuir Q max: 78.0±4.2 mgCu(II) g ⁻¹ AlgaSORB	Singh & Prasad. [107]
Diferentes tipos de musgo, <i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Datura innoxia</i> ,	Remoción multimetálica Columnas empacadas	Estudio de curvas de ruptura Capacidades de adsorción: 0,52 a 17,7 mg metal g ⁻¹ bioadsorbente	Stark & Rayson [100]
<i>Oodegonium hatei</i>	Remoción de cromo hexavalente. Bioadsorbente puro y tratado con ácido 0,8 g/L Tiempo contacto: 110 min pH: 2,0	Langmuir, Freunlich, Weber & Morris Qmax(puro): 31, 2mg Cr(VI)/g Qmax (tratado): 35.2mg Cr(VI)/g	Gupta Rastogi [114]

	Temperatura:44 °C		
<i>Cladophora albida</i>	Remoción de cromo VI pH 1 – 3 concentración alga 2 g/L T°C = 45 °C Efecto de presencia de otros metales como sulfatos, cloruros, nitratos	Experimentos por lotes Adsorción y luego reducción de cromo VI. Qe = 1,4 - 154 mg/g a diferentes valores de pH. Reducción baja de % de remoción en presencia de otros iones.	Deng et al, [96]
<i>Ceramium virgatum</i>	Remoción de cromo VI pH óptimo = 1,5 Concentración alga = 10 g/L Tiempo equilibrio 90 min T°C = 20 °C	Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radusckevich Qe = 25,5 mg/g Modelo de pseudo Segundo orden, adsorción física y exotérmica	Sari & Tuzen [164]
<i>Chlorella sorokiniana</i>	Biomasa inmóvil en esponja, remoción de cromo III Concentración de cromo = 10 – 300 mg/L Tiempo de equilibrio 20 min pH óptimo = 4,0	Modelo de pseudo segundo orden Qe= 69.26 y 58.80 mg Cr(III)/g biosorbent para alga inmóvil y alga libre respectivamente	Akhtar et al [108]
<i>Cladonia rangiformis</i>	Biomasa modificada con surfatante catiónico Remoción de cromatos pH óptimo 2,11 Concentración cromatos = 30 – 150 mg/L Agitación 150 rpm Tiempo equilibrio = 10 min	Freundlich y Langmuir Remoción del 61% de cromatos con liquen modificado y 6% con liquen natural Qmax = 125 mg/g en liquen modificado	Bingol et al [200]
<i>Dunaliella</i>	Biomasa viva pH óptimo = 2,0 concentración de cromo inicial 100 mg/L Tiempo total = 2h	Modelo Freundlich y Langmuir, pseudo segundo orden Qe = 58.3 y 45.5 mg g ⁻¹	Dönmez & Aksu [201]
<i>Sargassum sp</i>	Reacto empacado, remoción de Cr VI Concentración alga = 3 – 4 g Concentración Cr VI = 260 – 700 mg/L Flujo en columna = 0,015 – 0,030 Tiempo total = 210 min	Curvas de equilibrio Determinación de relación C/Co Qmax = 39,61 mg/g	Vieira et al [202]
<i>Gelidium y agar</i>	Remoción de cromo III y zinc II pH óptimo 5,3 T°C = 20°C	Langmuir y Freundlich Alga = qL= 18 mg Cr(III) g ⁻¹ y 13 mg Zn(II) g ⁻¹ Residuo agar = qL= 12 mg Cr(III) g ⁻¹ y 7 mg Zn(II) g ⁻¹ Modelo de pseudo segundo orden	Vilar et al [203]

10. Anexo E: Parámetros de calidad del agua residual del proceso de curtido de pieles en una Industria de San Benito.

Tabla 10-1: Parámetros de calidad evaluados al agua residual del proceso de curtido de la Industria A.



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
INSTITUTO DE ENSAYOS E INVESTIGACIONES
LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL
INFORME DE RESULTADOS

INFORMACIÓN DEL CLIENTE			
Código Cliente	915	Cotización:	404
Empresa:	DEPTO INGENIERIA QUIMICA		
Persona a Contactar:	ING RUBEN DARIO GODOY	Orden de trabajo :	SERVICIO
Fecha de Registro:	10/08/2010	Análisis No.	27550
Teléfono / Fax:	3015150568	Recibida por:	L.AP
Dirección / Ciudad:	DPTO ING QUIMICA U.N.	Fecha Entrega:	20/08/2010

INFORMACIÓN DE LA MUESTRA		Departamento: CUNDINAMARCA	
Municipio: CAQUEZA		Tipo de Muestra	
Procedencia: PROCESO DEL CULTIVO		AGUA RESIDUAL	X
Punto de Captación: CURTIEMBRE SAN BENITO FINAL DEL PROCESO		AGUA TRATADA	
Fecha de Muestreo: 09/08/2010 8:00AM			

RESULTADOS

Ítem	Parámetro	Unidades	Método	Resultado
A39	Cromo Total	mg/L	Absorción Atómica	1505
A59	NTK	mg/L-NH4+	Kjeldahl	526
A40	Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)	mg/L-O2	Incubación 20°C	936
A43	Detergentes (SAAM)	mg/L	Espectrofotometría	0,9
A70	Sulfatos	mg/L SO4 =	Turbidimétrico	22000
A33	Cloruros	mg/L Cl-	Argentometría	19695
A26	Amonio Destilación	mg/L N- NH4+	Kjeldahl	526
A69	Sólidos Totales	mg/L	Gravimetría	60754
A67	Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	Gravimetría	948
A66	Sólidos Disueltos Totales	mg/L	Gravimetría	59806

OBSERVACIONES:

La muestra analizada NO fue recolectada por personal del laboratorio, ni bajo la supervisión del mismo.

Ing. JORGE ORLANDO MANRIQUE P
Coordinador Laboratorio Ing Ambiental

Qco. CARLOS M. VELASQUEZ R.
P.Q 1450

Tabla 10-2 Parámetros de calidad evaluados al agua residual acidificada del proceso de curtido de la Industria A



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERIA
 INSTITUTO DE ENSAYOS E INVESTIGACIONES
 LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL

INFORMACIÓN DEL CLIENTE			
Código Cliente	915	Cotización:	404
Empresa:	DEPTO INGENIERIA QUIMICA		
Persona a Contactar:	ING RUBEN DARIO GODOY	Orden de trabajo :	SERVICIO
Fecha de Registro:	10/08/2010	Análisis No.	27551
Teléfono / Fax:	3015150568	Recibida por:	LAP
Dirección / Ciudad:	DPTO ING QUIMICA U.N.	Fecha Entrega:	20/08/2010

INFORMACIÓN DE LA MUESTRA			
Municipio:	CAQUEZA	Departamento:	CUNDINAMARCA
Procedencia:	PROCESO DEL CULTIVO ACIDULADA	Tipo de Muestra	
Punto de Captación:	CURTIEMBRE SAN BENITO FINAL DEL PROCESO	AGUA CRUDA	
Fecha de Muestreo:	09/08/2010 8:00AM	AGUA TRATADA	

RESULTADOS

Item	Parámetro	Unidades	Método	Resultado
A39	Cromo Total	mg/L	Absorción Atómica	1000
A59	NTK	mg/L-NH4+	Kjeldahl	420
A43	Detergentes (SAAM)	mg/L	Espectrofotometría	0,4

OBSERVACIONES:

Jorge Orlando Manrique P
 Ing. JORGE ORLANDO MANRIQUE P
 Coordinador Laboratorio Ing Ambiental

Carlos M Velasquez R
 Qco. CARLOS M. VELASQUEZ R.
 P.Q 1450

Figura 10-1: Parámetros de calidad evaluados al agua residual del proceso de curtido de la Industria B



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FACULTAD DE INGENIERIA
INSTITUTO DE ENSAYOS E INVESTIGACIONES
LABORATORIO DE INGENIERIA AMBIENTAL
INFORME DE RESULTADOS



INFORMACIÓN DEL CLIENTE			
Código Cliente	915	Cotización:	479
Empresa:	DEPTO INGENIERIA QUIMICA	Orden de trabajo :	SERVICIO
Persona a Contactar:	ING RUBEN DARIO GODOY	Análisis No.	27734
Fecha de Registro:	01/10/2010	Recibida por:	L.A.P.
Teléfono / Fax:	3015150568	Fecha Entrega:	11/10/2010
Dirección / Ciudad:	0		
INFORMACIÓN DE LA MUESTRA			
Municipio:	BOGOTA	Departamento:	CUNDINAMARCA
Procedencia:	CURTIEMBRE DE SAN BENITO	Tipo de Muestra	
Punto de Captación:	SALIDA DE PROCESO DE CURTIDO	AGUA CRUDA	X
Fecha de Muestreo:	01/10/10 11:00AM	AGUA TRATADA	

RESULTADOS				
Item	Parámetro	Unidades	Método	Resultado
A39	Cromo Hexavalente	mg/L	Absorción Atómica	<0,05
A59	NTK	mg/L-NH4+	Kjeldahl	251
A40	Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO5)	mg/L-O2	Incubación 20°C	67
A43	Detergentes (SAAM)	mg/L	Espectofotometría	12,9
A70	Sulfatos	mg/L SO4 =	Turbidimétrico	22000
A33	Cloruros	mg/L Cl-	Argentometría	13189
A26	Amonio Destilación	mg/L N- NH4+	Kjeldahl	2,9
A69	Sólidos Totales	mg/L	Gravimetría	148702
A67	Sólidos Suspendidos Totales	mg/L	Gravimetría	981
A66	Sólidos Disueltos Totales	mg/L	Gravimetría	147721
A41	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O2	Reflujo Cerrado	3900
A62	pH	Unidades	Potenciometría	4,0
A58	Nitrógeno Orgánico	N/A	N/A	248
A81	Cromo	mg/L	Absorción Atómica	3054

OBSERVACIONES:
La muestra analizada NO fue recolectada por personal del laboratorio, ni bajo la supervisión del mismo.

Ing. JORGE ORLANDO MANRIQUE P
Coordinador Laboratorio Ing Ambiental

Qco. CARLOS VELASQUEZ
P.Q 1450

11. Anexo F: Resultados de la prueba de resistencia mecánica al material de soporte

Tabla 11-1: Parámetros de resistencia a la compresión para ambas formulaciones de PVA.

Resumen estadístico	Rádío esfera (mm)	Esfuerzo en la fractura (MPa)	Modulo de elasticidad MPa	Ductibilidad
Esferas de PVA 15% con C. vulgaris 3,3% deshidratadas				
Promedio	1,27	NF 13,986	0.343	-
Desv estandar	0,104	13,885	0.139	-
Mínimo	1,15	0,129	0,142	-
Máximo	1,4	33,688	0,515	-
Intervalo de confianza	0,129	17,240	0,172	-
Esferas de PVA% + Alginato 1% con S. acutus 3,3% deshidratadas				
Promedio	0.961	144.667	2599.352	28.289
Desv estandar	0.241	48.542	259.077	9.800
Mínimo	0.7	98.012	1600.890	17.095
Máximo	1.05	232.522	4041.394	41.500
Intervalo de confianza	0.185	37.313	597.432	7.533
Esferas húmedas de PVA 15% + Alginato 1% con S acutus 3,3%				
Promedio	1,47	NF 0,519	0,437	-
Desv estandar	0,086	0,287	0,125	-
Mínimo	1,375	0,259	0,293	-
Máximo	1,6	0,928	0,606	-
Intervalo de confianza	0,106	0,357	0,155	-

12. Anexo G: Superficies de respuesta de los efectos evaluados en la bioadsorción de cromo por las microalgas

Figura 12-1: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua sintética por *C. vulgaris libre*

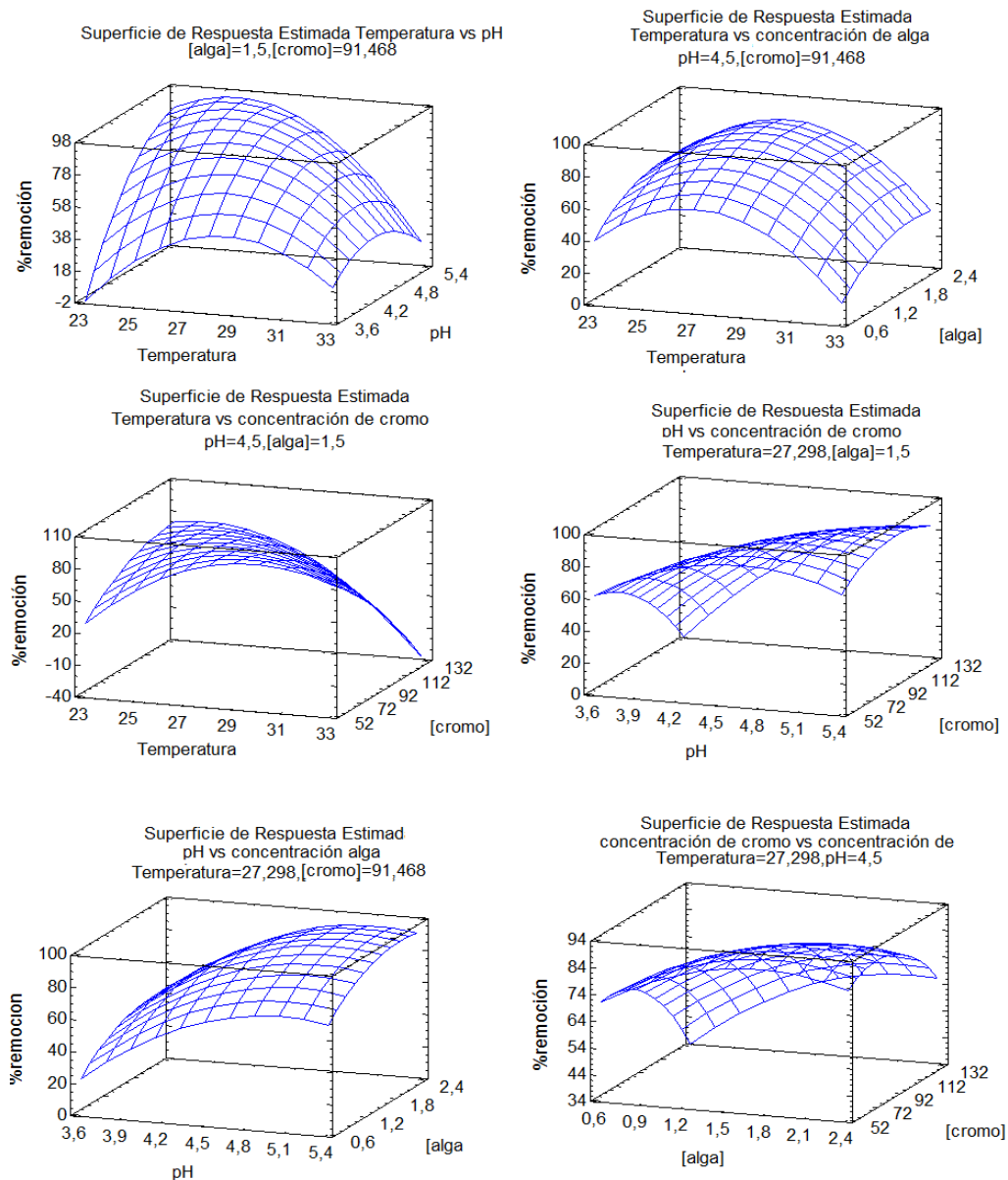


Figura 12-2: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua sintética por *S. acutus* libre

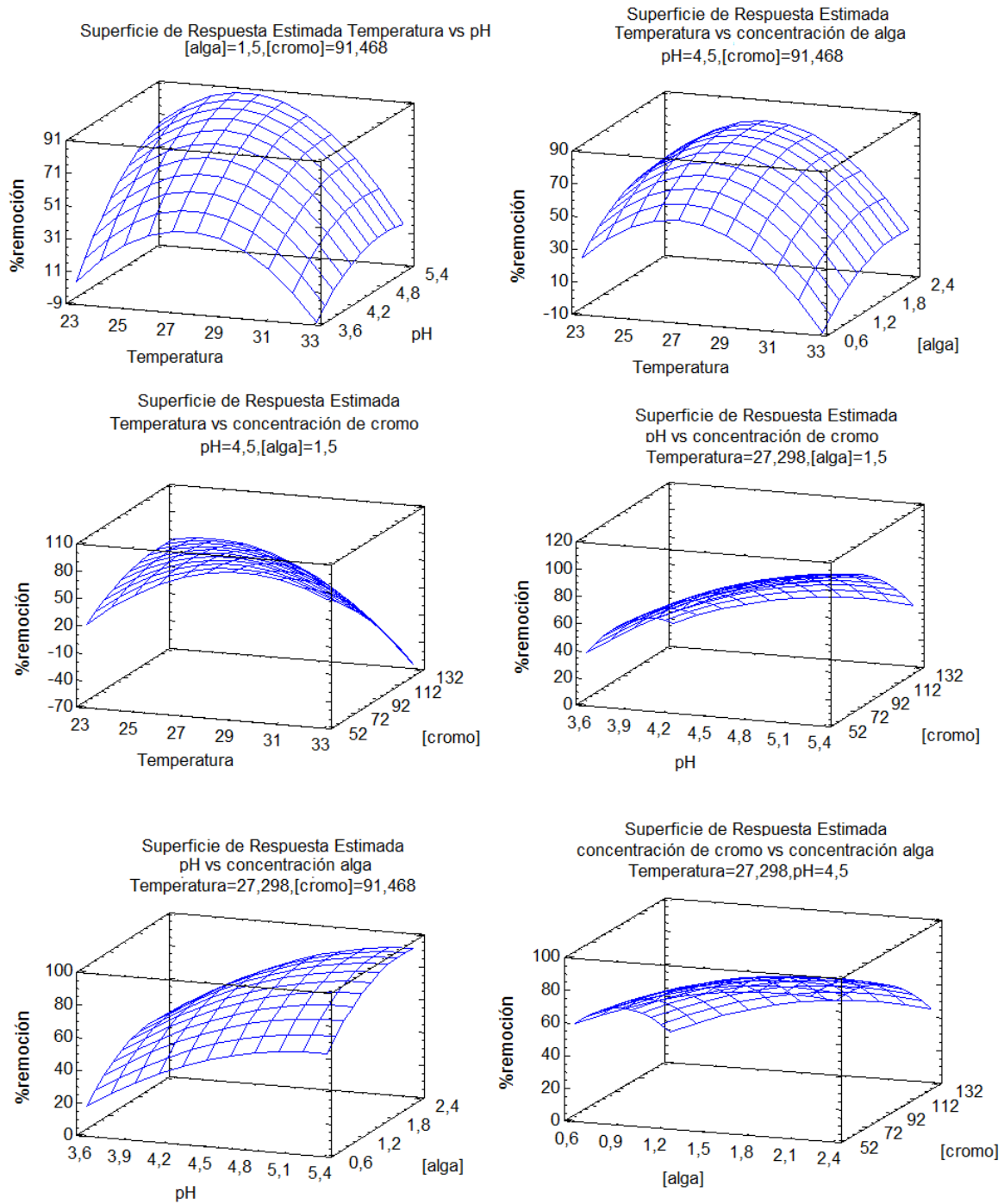


Figura 12-3: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por *S. acutus* libre

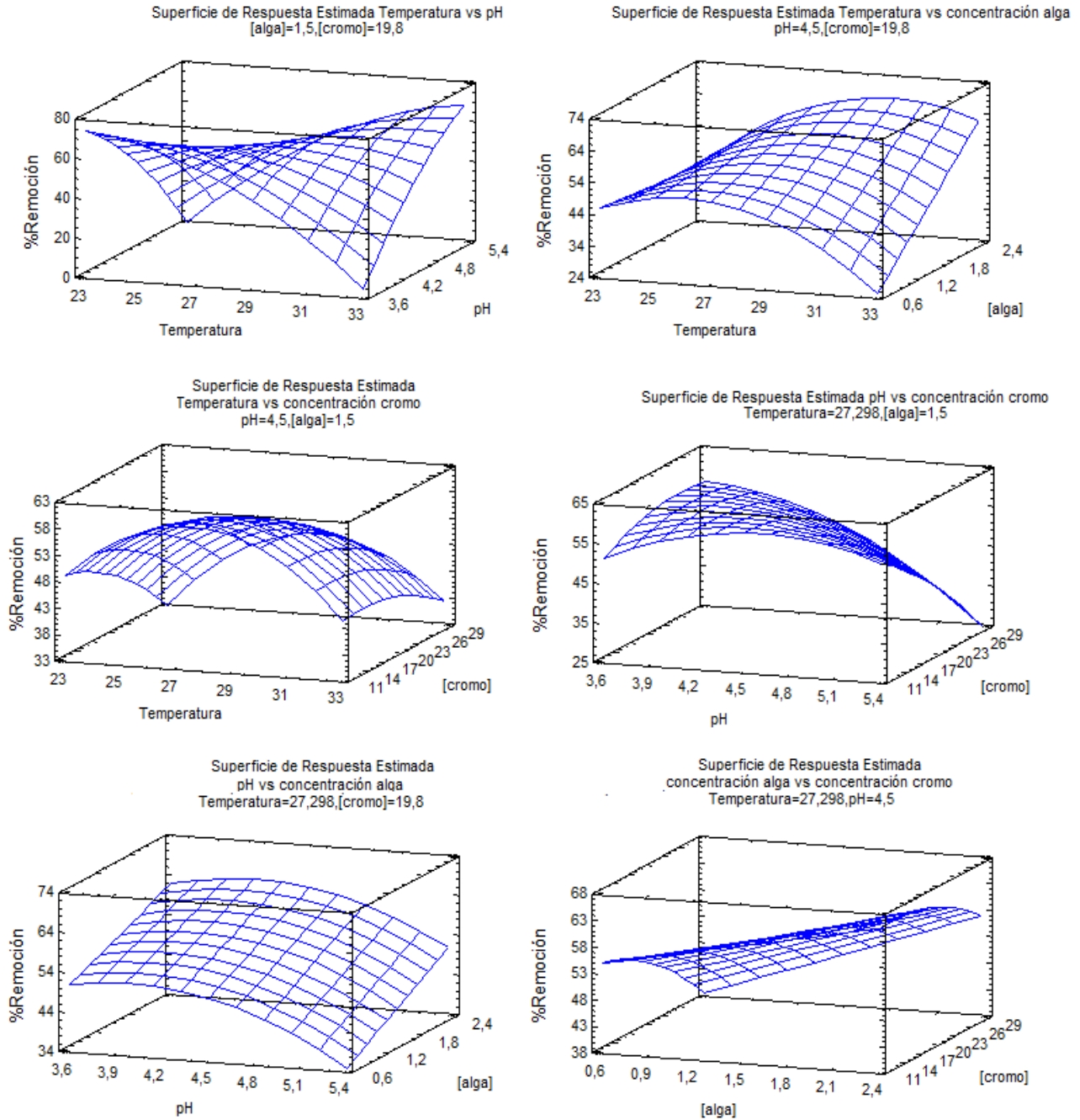


Figura 12-4: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por *C. vulgaris* libre

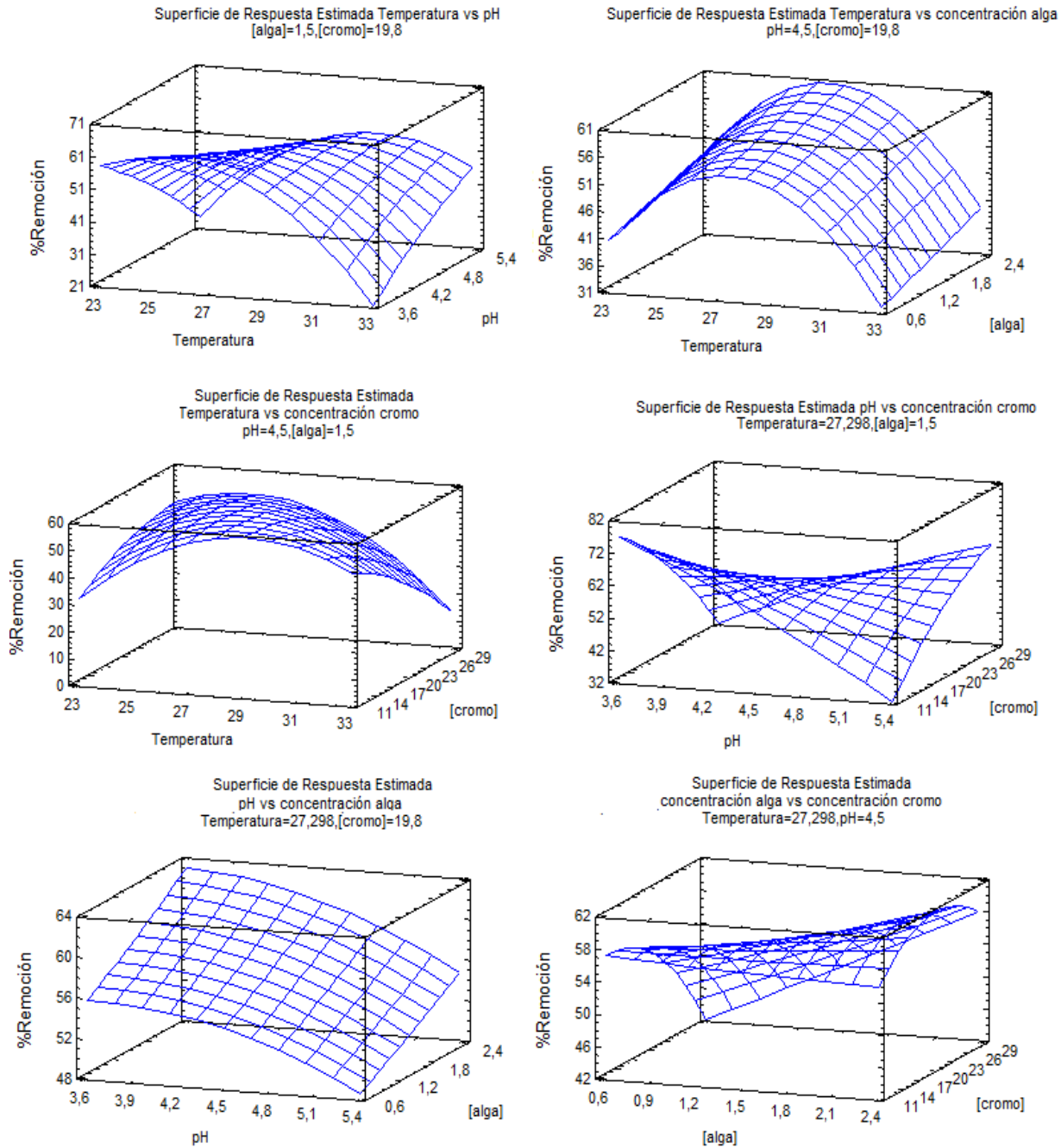


Figura 12-5: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por *C. vulgaris* inmóvil

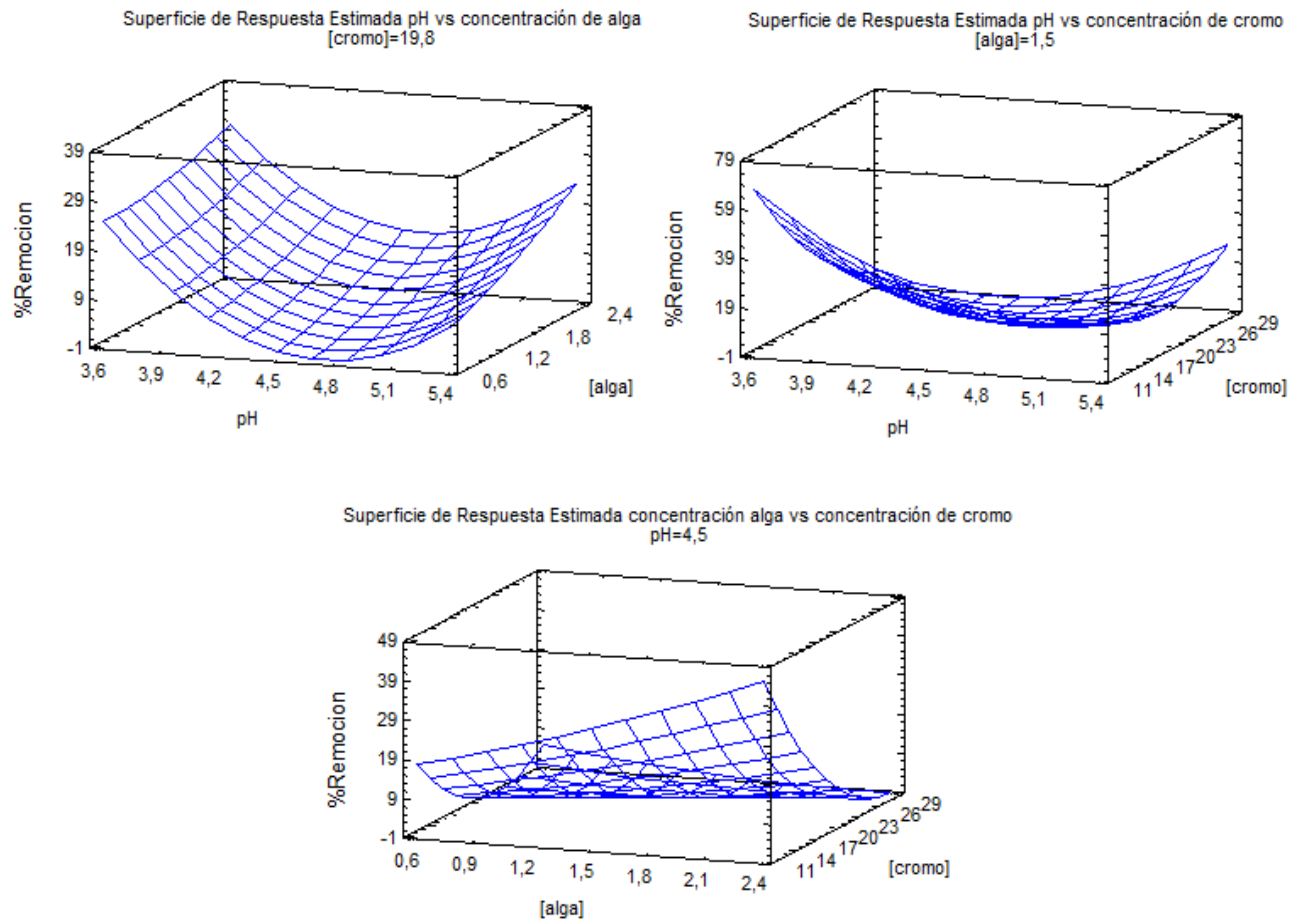
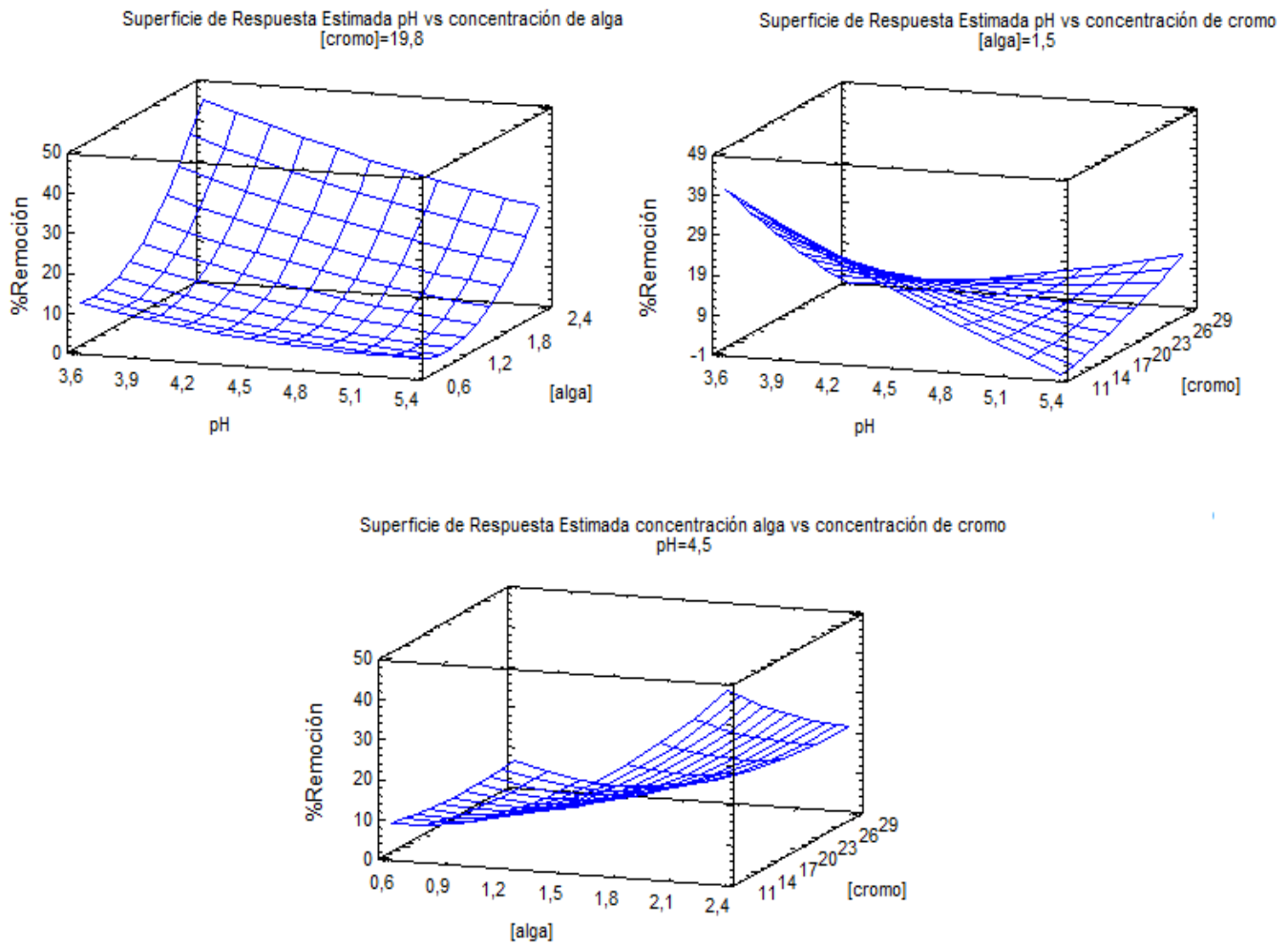


Figura 12-6: Evaluación de los efectos combinados en la bioadsorción de cromo en agua residual por *S. acutus* inmóvil



13. Anexo H: Ajuste lineal y no lineal del modelo de capacidad de adsorción más próximo y estimación de parámetros.

Tabla 13-1: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción para la remoción de cromo de agua sintética por algas libres

Parámetro	Unidad	<i>C. vulgaris</i>			<i>S. acutus</i>		
		Ensayo1	Ensayo2	Promedio	Ensayo1	Ensayo2	Promedio
Modelo de Freundlich							
n	-	0,9530	1,0125	0,9728	1,2028	1,1531	1,1734
KF	(L g ⁻¹) ⁿ	1,4588	1,6497	1,5344	2,1600	2,0009	2,0727
R2		0,9661	0,9231	0,9594	0,9490	0,9608	0,9653
R2 ajuste		0,9548	0,8974	0,9459	0,9321	0,9477	0,9537
mse		0,0029	0,0058	0,0033	0,0037	0,0033	0,0027
Modelo de Langmuir (Linealización)							
Qmax	mg g ⁻¹	-349,232	-959,487	-564,345	778,497	-4269	1584,2
KL	L mg ⁻¹	-0,0069	-0,0031	-0,0047	0,0056	-8,61E-4	0,0025
R2		0,9830	0,9704	0,9815	0,9855	0,9752	0,9878
R2 ajuste		0,9773	0,9605	0,9753	0,9807	0,9670	0,9837
mse		1,36E-5	1,65E-5	1,23E-5	5,46E-6	1,51E-5	5,74E-6
RL intervalo		2,68-1,26	2,63-1,12	18-1,17	0,47-0,84	1,21-1,03	0,66-0,93
Modelo Langmuir (Regresión no lineal)							
Qmax	mg g ⁻¹	520,722	545,700	532,567	-303,239	-301,604	-293,487
KL	L mg ⁻¹	0,0048	0,0053	0,0046	-0,0158	-0,0144	-0,0156
R2		0,0879	0,0446	0,0616	0,3348	0,3776	0,4932
R2 ajuste		-0,2160	-0,2739	-0,2512	0,1131	0,1701	0,3242
mse		0,1236	0,2999	0,1411	0,3227	0,2225	0,1621
RL intervalo		0,50-0,87	0,48-0,85	0,53-0,89	-0,47-2,22	-0,53-1,71	-0,46-1,82
Modelo de Flory - Huggins							
nFH		2,2103	0,7093	2,1970	-2,0441	-2,2648	-1,5425
KFH	L mg ⁻¹	0,7481	0,0402	0,7982	1,05E-4	8,02E-5	3,51E-4
R2		0,1386	0,0308	0,1876	0,2700	0,2285	0,1097
R2 ajuste		-0,1486	-0,2923	-0,0832	0,0267	-0,0287	-0,1870
mse		0,0716	0,0709	0,0671	0,0567	0,0697	0,0796
_Delta G°	J mol ⁻¹	719,016	7963,2	558,521	2,27E4	2,34E-4	1,97E4
Modelo de Temkin							
A	L g ⁻¹	0,2678	0,2957	0,2769	0,3930	0,3815	0,3837
b	J/mol	72,567	71,873	71,470	71,198	74,007	72,230
R2		0,9282	0,8946	0,9255	0,9811	0,9870	0,9923
R2 ajuste		0,9043	0,8438	0,9006	0,9748	0,9826	0,9897
mse		36,332	52,555	37,4365	12,2185	8,5276	5,0068

Modelo de Dubinin - Radushkevich							
QD	mg g ⁻¹	56,5125	57,7196	57,0052	69,959	68,063	68,851
KD	mol ² J ⁻²	6,73E-6	5,91E-6	6,30E-6	4,63E-6	4,71E-6	4,66E-6
R2		0,8436	0,8115	0,8299	0,8910	0,9287	0,9133
R2 ajuste		0,7915	0,7487	0,7732	0,8547	0,9049	0,8845
mse		0,0718	0,0748	0,0725	0,0416	0,0322	0,0357
E	Jmol ⁻¹	272,71	290,86	281,73	328,51	325,96	327,67

El método de regresión no lineal se evaluó mediante la herramienta **Solver** de **Microsoft Excel**[®] y se comparó con la herramienta **Curve Fitting** de **MATLAB**[®]. Se encontró que el método de regresión seleccionado y el método no lineal eran muy similares y por lo tanto se aceptan los parámetros obtenidos mediante la regresión no lineal. La comparación de los métodos de regresión lineal y no lineal para el modelo de Langmuir también han sido comparados según Febrianto [29] por Ho et al, llegando a la conclusión de que el método no lineal ajusta mejor que los métodos lineales, pero los métodos lineales de regresión son más sencillos de manipular.

Figura 13-1: Curvas de regresión de los modelos de Langmuir y Freundlich para remoción de cromo en agua sintética

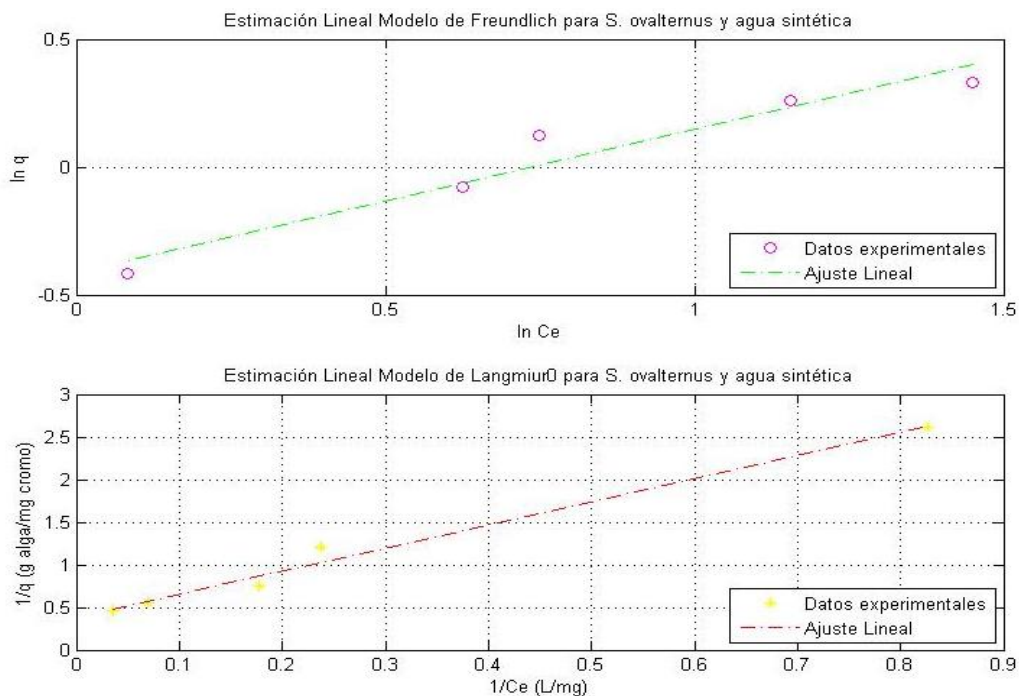


Tabla 13-2: Parámetros de los modelos de equilibrio de adsorción para la remoción promedio de cromo de agua residual por algas libres e inmovilizadas

Parámetro	Unidad	Alga Libre		Alga inmovilizada	
		C.vulgaris	S. acutus	C.vulgaris	S. acutus
Modelo de Freundlich					
n		2,311 ± 0,54	2,083 ± 0,37	3,127	3,129
KF	L g ⁻¹	1,2135 ± 0,73	1,258 ± 0,59	0,2432	0,2781
R ²		0,9001	0,9513	0,9089	0,835
mse		0,0021	0,0012	6,07E-4	0,0014
Modelo de Langmuir (no linealizado)					
Qmax	mg g ⁻¹	14,78 ± 3,64	20,08 ± 7,42	0,1782	0,240
b	L mg ⁻¹	0,029 ± 0,002	0,027 ± 0,01	0,067	0,071
RL		0,21- 0,57	0,11-0,39	0,10–0,36	0,09 – 0,33
R ²		0,8429	0,9097	0,9689	0,9385
mse		2,812	1,117	0,00457	0,0093
Modelo Langmuir multicomponente					
Qimax	mg g ⁻¹	14,78 ± 3,64	20,08 ± 7,42	0,1783	0,240
bi	L mg ⁻¹	1,010 ± 0,14	1,156 ± 0, 49	-0,566	0,822
S		36,21 ± 7,50	42,52 ± 12,46	-9,503	10,51
R ²		0,843	0,9097	0,9689	0,9385
mse		1,365	1,368	0,0053	0,011
Modelo combinado Langmuir multicomponente – Freundlich					
Qimax	mg g ⁻¹	110,9 ± 32,7	70,0 ± 23,3	0,1626	0,232
bi	L mg ⁻¹	0,0427 ± 0,008	0,082 ± 0,027	0,6496	0,100
n		2,278 ± 0,17	1,608 ± 0,38	0,7741	0,919
S		8,531 ±	8,657 ±	9,041	0,692
R ²		0,9157	0,9547	0,9607	0,948
mse		1,414	1,27	0,0073	0,012
Modelo de Flory Huggins					
nFH		-3,539 ± 0,95	-4,1312 ±	-7,1167	-4,2151
KFH	L mg ⁻¹	8,51E-4 ±	5,27E-4 ±	1,89E-4	7,27E4
Delta G°	J mol ⁻¹	1,75E+4 ±	1,87E+4 ±	2,14E4	1,79E4
R ²		0,8328	0,9161	0,8334	0,7775
mse		0,0519	0,0078	0,0115	0,0228
Modelo de Temkin					
A	L g ⁻¹	0,4615	0,3846	0,8135	0,9043
b	J/mol	911,523	662.094	6,77E4	5,11E4
R ²		0,8310	0,8842	0,941	0,8793
mse		0,8013	0,9600	2,65E-5	1,14E-4
Modelo de Dubinin – Radushkevich					
QmDR	mg g ⁻¹	7,6766	9,851	0,1438	0,1996
KDR	mol ² J ⁻²	6,69E-6	7,67E-6	1,929E-5	2,082E-5
E	Jmol ⁻¹	273,30	255,26	160,99	154,98
R ²		0,6159	0,6819	0,9506	0,9926
mse		0,0426	0,0403	0,0017	3,23E-4

Bibliografía

- [1] J. Buljan, G. Reich y L. Ludvik, «Mass balance in leather processing,» United Nations Industrial Development Organization UNIDO, 2000.
- [2] A. M. Alzate Tejada, M. Aragón Guzman y O. L. Tobón, «Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de Curtiembre en Colombia. Diagnóstico y estrategias,» CNPML; Centro Nacional de Producción Más Limpia, 2004.
- [3] CPTS; Centro de promoción de tecnologías sostenibles, Guía técnica de producción más limpia para curtiembres, 2003.
- [4] S. O. Lesmana, N. Febriana, F. E. Soetaredjo, J. Sunarso y S. Ismadji, «Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater,» *Biochemical Engineering Journal*, 2009.
- [5] M. Vanessa, «An Investigation into the Mechanisms of Heavy Metal Binding by selectec Seaweed species,» Waterford Institute of Technology, 2007.
- [6] Cueronet, Cueronet, 20 enero 2000. [En línea]. Available: <http://www.cueronet.com/flujograma/curtido3.htm>. [Último acceso: 10 enero 2009].
- [7] Ministerio de industria, turismo, integración y negociaciones comerciales internacionales, Guía de buenas prácticas, subsector curtiembres, Dirección Nacional de Industrias. Dirección de asuntos ambientales, 1999.
- [8] M. Mwinyihija, *Ecotoxicological Diagnosis in the Tanning Industry*, Nairobi: Springer, 2010.
- [9] A. M. Alzate Tejada y O. L. Tobón Mejía, *Manual Ambiental Sectorial: Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de Curtiembre en Colombia*, 2004.
- [10] M. Aragón y A. Alzate, «Sistema de referenciación ambiental (SIRAC) para el sector curtiembre en Colombia,» 2004.
- [11] Zenda Leather S.A, *Informa Ambiental Resumen: Autorización ambiental especial*, Montevideo - Uruguay: Estudio Ingeniería Ambiental, 2012.
- [12] Comisión Nacional del Medio Ambiente - Región Metropolitana, Guía para el control y prevención de la contaminación industrial, Santiago - Chile, 1999.
- [13] Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear IBTEN; Centro de Investigaciones Nucleares CIN - Viacha, «Recuperación de cromo y su reuso en

-] Curtiembres,» Centro Nacional de Industrias CNI; Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles CPTS, 2004.
- [14 Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria CEPIS, «Guía para el tratamiento, almacenamiento y disposición de residuos de curtiembres,» 1997. [En línea]. Available: <http://www.bvsde.paho.org/eswww/fulltext/epa/guiacurt/guiadefi.html>. [Último acceso: 29 abril 2009].
- [15 ACERCAR INDUSTRIA, *Guía Ambiental para el Sector Curtiembres*, Bogotá: Cámara de Comercio de Bogotá, 2004.
- [16 International Council of Tanners, «International Council of Tanners,» International Council of Tanners, [En línea]. Available: <http://www.tannerscouncil.org/statistics.htm>. [Último acceso: 9 Julio 2012].
- [17 Corporación Autónoma Regional CAR, «Río Bogotá: Adecuación hidráulica y recuperación ambiental,» Corporación Autónoma Regional CAR, Bogotá - Colombia, 2008.
- [18 J. M. Restrepo, *Guía para la apreciación de la contaminación hídrica*, Bogotá: Ministerio de Ambiente, 1997.
- [19 M. Casadevall y A. Kortenkamp, «Chromium and Cancer,» de *Heavy metals in the environment*, Nueva York, Marcel Dekker, Inc, 2002, pp. 271 - 309.
- [20 A. Cassano, R. Molinari, M. Romano y E. Drioli, «Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes. A review,» *Journal of Membrane Science*, nº 181, pp. 111 - 126, 2000.
- [21 M. Bosnic, J. Buljan y R. Daniels, «Pollutants in tannery effluents,» United Nations Industrial Development Organization UNIDO, 2000.
- [22 G. Roldán Pérez, *Fundamentos de Limnología Neotropical*, Medellín: Editorial Universidad de Antioquia, 1992.
- [23 C. N. Sawyer, P. L. McCarthy y G. F. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, vol. Quinta Edición, McGraw Hill, 2003.
- [24 C. A. Porras Mata, *Aplicación del Benchmarking en el área medioambiental*, San Nicolás de los Garza: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2003.
- [25 Dirección de Desarrollo Sectorial Sostenible, *Guía Ambiental para la Industria del Curtido y Preparación de Cueros*, Bogotá: Ministerio de Ambiente, Vivienda y

Desarrollo, 2006.

- [26 Corporación Autónoma Regional CAR; Universidad Nacional de Colombia UNAL,]
] «Capacitación y acompañamiento técnico en producción más limpia al subsector curtiembres en Villa Pinzón y Chocontá (Cundinamarca),» Corporación Autónoma Regional CAR, Bogotá, 2009.
- [27 Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales CEPIS;]
] Organización Panamericana de la Salud OPS; Organización Mundial de la Salud OMS, «Informe técnico sobre la minimización de los residuos en una curtiembre,» Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales CEPIS, 1997.
- [28 Blacksmith Institute, «The World's Worst Polluted Places, The Top Ten,» Blacksmith]
] Institute, Nueva York, 2006.
- [29 World Health Organization, «Tannery pollution threatens the health of half a million]
] people in Bangladesh,» *World Health Organization*, vol. 79 , n° 1, 2001.
- [30 Environmental Protection Agency EPA, «Leather tanning and finishing effluent]
] limitations guideline,» 20 marzo 2009. [En línea]. Available:
<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-WATER/1996/July/Day-08/pr-20990.html>. [Último acceso: ocho julio 1996].
- [31 *Guías Ambientales para el subsector de plaguicidas*, 2003.]
]
- [32 *Decreto 1594*, 1984.]
]
- [33 Departamento técnico administrativo del medio ambiente DAMA, *Resolución 1074*,]
] Bogotá: Presidencia de la República de Colombia, 1995.
- [34 Secretaría Distrital de Ambiente, *Resolución 3956*, Bogotá: Presidencia de la]
] República, 2009.
- [35 Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo]
] territorial, *Resolución 2115*, Bogotá: Presidencia de la República de Colombia, 2007.
- [36 Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca CAR, *Acuerdo 08*, Bogotá:]
] Presidencia de la República, 2004.
- [37 Departamento Administrativo del Medio Ambiente DAMA, *Resolución 1813*, Bogotá:

-] Secretaría General de la Alcaldía Mayor de Bogotá D.C., 2006.
- [38 Presidencia de la República, *Decreto 002*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1982.
- [39 Ministerio del Medio Ambiente, *Decreto 948*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1995.
- [40 Ministerio del Medio Ambiente, *Decreto 1697*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1997.
- [41 Ministerio del Medio Ambiente, *Resolución 1619*, Bogotá: Presidencia de la
] República, 1995.
- [42 Ministerio del Medio Ambiente, *Resolución 619*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1997.
- [43 Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente DAMA, *Resolución 775*,
] Bogotá: Presidencia de la República, 2000.
- [44 Presidencia de la República, *Decreto 948*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1995.
- [45 Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, *Resolución 601 del 2006*,
] Bogotá, 2006.
- [46 Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, *Resolución 610 del 2010*,
] Bogotá, 2010.
- [47 Ministerio de Salud, *Resolución 8321*, Bogotá: Presidencia de la República, 1983.
]
- [48 Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente DAMA, *Resolución 832*,
] Bogotá: Presidencia de la República, 2000.
- [49 Presidencia de la República de Colombia, *Decreto 2811*, Bogotá: Presidencia de la
] República, 1974.
- [50 Ministerio de Salud Pública, *Decreto 2104*, Bogotá: Presidencia de la República,
] 1983.
- [51 Ministerio de Salud, *Resolución 2309*, Bogotá: Presidencia de la República, 1986.
]

- [52 Congreso de Colombia, *Ley 430*, Bogotá: Presidencia de la República, 1998.
]
- [53 Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo territorial, *Resolución 058*, Bogotá: República de Colombia, 2002.
]
- [54 Presidencia de la República de Colombia, *Decreto 4741*, Bogotá: Secretaría General de la alcaldía mayor de Bogotá, 2005.
]
- [55 República de Colombia, *Decreto 1753*, Bogotá: Presidencia de la República, 1994.
]
- [56 Ministerio del Medio Ambiente, *Resolución 655*, Bogotá: Presidencia de la República, 1996.
]
- [57 Ministerio del Medio Ambiente, *Decreto 901*, Bogotá: Republica de Colombia, 1997.
]
- [58 Ministerio de Ambiente , *Resolución 0273*, Bogotá: Presidencia de la Republica, 1997.
]
- [59 Congreso de Colombia, *Ley 373*, Bogotá: Presidencia de la República, 1997.
]
- [60 D. Mohan y C. U. Pittman, «Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water,» *Journal of Hazardous Materials* , vol. B137, p. 762–811, 2006.
]
- [61 National Academy of Science, *Medical and biological effects of environmental pollutants: Chromium*, Washington: National Academy of Science, 1974.
]
- [62 H. Bradl, *Heavy metals in the environment*, vol. 6, Neubrucke: Elsevier, 2005.
]
- [63 R. Gupta, R. Saxena, H. Mohapatra y P. Ahuja, «Microbial variables for bioremediation of heavy metals from industrial effluents,» de *Biotransformations: Bioremediation Technology for Health and Environmental Protection*, Elsevier Science, 2002, pp. 189 - 229.
]
- [64 J. Téllez M., R. M. Carvajal y A. M. Gaitán, «Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización de cromo en el proceso productivo de curtiembres,» *Revista de la Faculta de Medicina, Universidad Nacional de Colombia*, vol. 52, nº 1, 2004.
]

- [65 L. A. Galvao y G. Corey, Cromo, Metepec - México: OPS - OMS, 1987.
]
- [66 T. J. O'Brien, S. Ceryak y S. R. Patierno, «Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms,» *Mutation Research*, vol. 533, p. 3–36, 2003.
- [67 P. Kotrba, «Microbial Biosorption of heavy metals - General introduction,» de
] *Microbial Biosorption of heavy metals*, Praga, Springer, 2011, pp. 1 - 6.
- [68 P. Mijaylova, S. Lopez, L. Cardoso y E. Ramirez, «Tratamiento de efluentes del
] proceso de curtido al cromo,» Instituto mexicano de tecnología del agua, Morelos - México, No reporta.
- [69 W. Jianlong y C. Chen, «Biosorbents for heavy metals removal and their future,»
] *Biotechnology Advances*, vol. 27, pp. 195-226, 2009.
- [70 D. Haeng Cho, E. Yong Kim y Y.-T. Hung, «Heavy Metal Removal by Microbial
] Biosorbents,» de *Handbook of Environmental Engineering: Environmental Bioengineering*, Nueva York, Humana Press, 2010, pp. 375 - 402.
- [71 K. Cheung y J.-D. Gu, «Mechanism of hexavalent chromium detoxification by
] microorganisms and bioremediation application potential: A review,» *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 59, p. 8–15, 2007.
- [72 K. Watanabe, *Microorganism relevant to bioremediation*, Elsevier Science Ltd., 2001.
]
- [73 D. Kratochvil y V. Bohumil, «Advances in Biosorption of heavy metals,» *McGill
] University*.
- [74 K. Hoong y Y.-T. Hung, «Modeling of Biosorption Processes,» de *Handbook of
] Environmental Engineering: Environmental Bioengineering*, Nueva York, Humana Press, 2010, pp. 351-374.
- [75 F. Veglio y F. Beolchini, «Removal of metals by biosorption: a review,»
] *Hydrometallurgy*, vol. 44, pp. 301 - 316, 1997.
- [76 K. Chojnacka, *Biosorption and Bioaccumulation in practice*, Nueva York: Nova
] Science Publisher Inc., 2009.
- [77 P. Le Cloirec y Y. Andrès, «Bioremediation of Heavy Metals Using microorganisms,»
] de *Bioremediation of aquatic and terrestrial ecosystems*, Science Publisher, Inc,

2005, pp. 97 - 139.

- [78 R. Ramachandra, «Biotechnological processes,» Waste Management Series, 2006, pp. 109-125.
- [79 T. A. Davis, B. Volesky y A. Mucci, «A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae,» *Water Research*, vol. 37, pp. 4311 - 4330, 2003.
- [80 M. Tsezos y E. H. A. Remoundaki, «Biosorption - Principles and applications for metal immobilization from waste - water streams,» National Technical University of Athens (NTUA), Atenas.
- [81 Y.-H. Lin, W. Chih-Lung, H.-L. Li y C.-H. Hsu, «Verification of model for adsorption and reduction of chromium(VI) by *Escherichia coli*33456 using chitosan bead as a supporting medium,» *Applied Mathematical Modelling*, vol. 35, p. 2736–2751, 2010.
- [82 P. Pattanapitpaisal, N. Brown y L. Macaskie, «Chromate reduction by *Microbacterium liquefaciens* immobilised in polyvinyl alcohol,» *Biotechnology Letters*, vol. 23, pp. 61-65, 2001.
- [83 H. Guha, K. Jayachandran y F. Maurrasse, «Kinetics of chromium (VI) reduction by a type strain *Shewanella* alga under different growth conditions,» *Environmental Pollution*, vol. 115, p. 209–218, 2001.
- [84 G. Agarwal, H. K. Bhuptawat y S. Chaudhari, «Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds,» *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 949 - 956, 2006.
- [85 E. Demirbas, M. Kobya y A. Konukman, «Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions,» *from aqueous solutions*, vol. 154, p. 787–794, 2008.
- [86 A. E. Nemr, «Potential of pomegranate husk carbon for Cr (VI) removal from wastewater: Kinetic and isotherm studies,» nº 161, 2008.
- [87 E. Pehlivan y T. Altun, «Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell,» *using walnut, hazelnut and almond shell*, vol. 155, p. 2008, 378 - 384.
- [88 R. A. Jacques, E. C. Lima, S. L. Dias, A. C. Mazzocato y F. A. Pavan, «Yellow passion-fruit shell as biosorbent to remove Cr(III) and Pb(II) from aqueous solution,» *Separation and Purification Technology*, vol. 57, pp. 193 - 198, 2007.
- [89 G. Moussavi y B. Barikbin, «Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater

-] onto pistachio hull waste biomass,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, p. 893–900, 2010.
- [90 N. Rojas Campos, «El lipopolisacarido bacteriano: una potente endotoxina con
] multiples actividades biológicas,» [En línea]. Available:
<http://www.binasss.sa.cr/revistas/rccm/v16n3/art8.pdf>. [Último acceso: 26 marzo 2013].
- [91 L. Velásquez y J. Dussan, «Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on
] dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, p. 713–716, 2009.
- [92 S. Baytak y A. R. Türker, «The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on
] Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III),» *Talanta*, n° 65, pp. 938 - 945, 2005.
- [93 H. Ksheminska, D. Fedorovych, L. Y. D. Babyak, P. Kaszycki y H. Koloczek,
] «Chromium(III) and (VI) tolerance and bioaccumulation in yeast: a survey of cellular chromium content in selected strains of representative genera,» *Process Biochemistry*, vol. 40, p. 1565–1572, 2005.
- [94 J. Wang y C. Chen, «Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A
] review,» *Biotechnology Advances*, vol. 24, p. 427–451, 2006.
- [95 V. Prigione, M. Zerlottin, D. Refosco, V. Tigrini y A. V. G. C. Anastasi, «Chromium
] removal from a real tanning effluent by autochthonous and allochthonous fungi,» *Bioresource Technology*, vol. 100, p. 2770–2776, 2009.
- [96 L. Deng, Y. Q. J. Zhang, X. Wang y X. Zhu, «Biosorption of Cr(VI) from aqueous
] solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*,» *Minerals Engineering*, vol. 22, p. 372–377, 2009.
- [97 X. Han, Y. S. Wong, M. H. Wong y N. F. Yee Tam, «Biosorption and bioreduction of
] Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, p. 65–72, 2007.
- [98 Superfund Innovative Technology Evaluation Program SITE, Technology profiles
] 11th edition, Cincinnati, Ohio: EPA, United States Environmental Protection Agency, 2003.
- [99 J. Park y H. Chang, «Microencapsulation of microbial cells,» *Biotechnology Advances*
] , vol. 18, p. 303–319, 2000.

- [10 P. Stark y G. Rayson, «Comparisons of metal-ion binding to immobilized biogenic
0] materials in a flowing system,» *Advances in Environmental Research*, vol. 4, pp. 113-122, 2000.
- [10 A. Kapoor y T. Viraraghavan, «Removal of heavy metals from aqueous solutions
1] using immobilized fungal biomass in continous mode,» *Water Resources*, vol. 32, nº 6, pp. 1968-1977, 1998.
- [10 E. Leenen, V. Dos Santos, K. Grolle, T. Johannes y R. Wijffels, «Characteristics and
2] selection criteria for support materials for cell immobilization in wastewater treatment,» *Water Resources*, vol. 30, nº 12, pp. 2985 - 2996, 1996.
- [10 Departamento de Ciencia y tecnología - Universidad Nacional de Quilmes,
3] «Biocatalizadores inmovilizados,» Universidad Nacional de Quilmes, Quilmes, 2995.
- [10 G. Bickerstaff, «Immobilization of enzymes and cells. Some practical considerations,»
4] de *Immobilization of enzymes and cells*, Nueva Jersey, Humana Press, 1997, pp. 1 - 11.
- [10 A. Pethkar y K. Paknikar, «Recovery of gold from solutions using *Cladosporium*
5] *cladosporioides* biomass bead,» *Journal of Biotechnology*, vol. 63, p. 121–136, 1998.
- [10 M. Y. Arica y G. Bayramoglu, «Cr(VI) biosorption from aqueous solutions using free
6] and immobilized biomass of *Lentinus sajor-caju*: preparation and kinetic characterization,» *Colloids and Surfaces A*, vol. 253, p. 203–211, 2005.
- [10 R. Singh y B. Prasad, «Trace metal analysis: selective sample (copper II) enrichment
7] on an AlgaSORB column,» *Process Biochemistry*, vol. 35, p. 897–905, 2000.
- [10 N. Akhtar, M. Iqbal, S. I. Zafar y I. Javed, *Biosorption characteristics of unicellular
8] green alga *Chlorella sorokiniana* immobilized in loofa sponge for removal of Cr(III)*, Pakistan: *Journal of Environmental Science*, 2007.
- [10 J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati y S. Ismadji,
9] «Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies,» *Journal of Hazardous Materials*, nº 162, p. 616 645, 2008.
- [11 A. Delle Site, «Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent /
0] *Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review,» American Institute of Physics.*, pp. 189 - 192, 2000.
- [11 J. Vagheti, E. Lima, B. Royer, J. Brasil, B. da Cunha, N. Simon, N. Cardoso y C.

- 1] Zapato, «Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 42, pp. 67 - 76, 2008.
- [11 Z. Chen, W. Ma y M. Han, «Biosorption of nickel and copper onto treated alga
2] (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, p. 327–333, 2008.
- [11 A. E. Nemr, A. Khaled, O. Abdelwahab y A. El-Sikaily, «Treatment of wastewater
3] containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, p. 263–275, 2008.
- [11 V. Gupta y A. Rastogi, «Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated
4] green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, p. 396–402, 2009.
- [11 B. Volesky, «Biosorption: Application Aspects – Process Simulation Tools,» McGill
5] University, Montreal.
- [11 Z. Aksu, Ü. Acikel, E. Kabasakal y S. Tezer, «Equilibrium modelling of individual and
6] simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge,» *Water Research*, vol. 36, p. 3063–3073, 2002.
- [11 G. Crini, H. Peindy, F. Gimbert y C. Robert, «Removal of C.I. Basic Green 4
7] (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies,» *Separation and Purification Technology*, vol. 53, p. 97–110, 2007.
- [11 American Public Health Association, American Water Works Association, Water
8] Environment Federation, «METALS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY*#(1),» de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
- [11 American Public Health Association, American Water Works Association, Water
9] Environment Federation, «3030 F. Nitric Acid-Hydrochloric Acid Digestion,» de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.
- [12 American Public Health Association, American Water Works Association, Water
0] Environment Federation, «3500-Cr B. Colorimetric Method,» de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition*, American Public Health

Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1999.

- [12 D. Ramirez, *Producción de un alimento para peces ornamentales de la familia Loricariidae a partir del cultivo de microalgas Chlorella vulgaris y Scenedesmus sp.*, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [12 K.-C. Chen y J.-Y. Houg, «Cell immobilization with phosphorylated polyvinyl alcohol (PVA) gel,» de *Immobilization of enzymes and cells*, Methods in Biotechnology, 1997, pp. 207 - 216.
- [12 S. Pramanik y E. Khan, «Effects of cell entrapment on growth rate and metabolic activity of mixed cultures in biological wastewater treatment,» *Enzyme and Microbial Technology*, vol. 43, pp. 245 - 251, 2008.
- [12 P. E. Liley, G. H. Thomson, D. Friend, T. E. Daubert y E. Buck, «Physical and Chemical Data,» de *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw Hill, 1999, pp. 2-1 2-374.
- [12 S. Pramanik y E. Khan, «Effects of cell entrapment on growth rate and metabolic activity of pure cultures commonly found in biological wastewater treatment,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 46, pp. 286 - 293, 2009.
- [12 E. Lennen, «Mechanical stability of the support,» de *Immobilized Cells*, Wageningen - Holanda, Springer, 2001, pp. 36-43.
- [12 ASTM, *Standard Test Method for compressive Properties of Rigid Plastics*, West Conshohocken, Pennsylvania : ASTM.
- [12 E.-S. Chan, T.-. K. Lim, W. -. P. Voo, R. Pogaku, B. T. Tey y Z. Zhang, «Effect of formulation of alginate beads on their mechanical behavior and stiffness,» *Particuology*, vol. 9, p. 228–234, 2011.
- [12 Colombo Italiana de Curtidos Ltda, «Colombo Italiana de Curtidos Ltda,» [En línea]. Available: <http://www.italcur.com/index.asp>. [Último acceso: 13 5 2010].
- [13 O. d. I. curtiembre, Interviewee, *Proceso de curtido de cuero en ITALCUR LTDA*. 0] [Entrevista]. 15 mayo 2010.
- [13 I. D. M. Fúquene, Interviewee, *Gestión de residuos del proceso de curtido de ITALCUR LTDA.* [Entrevista]. 15 mayo 2010.
- [13 L. Vásquez Daza, «Las curtiembres en el barrio San Benito de Bogotá. Un análisis

- 2] bioético en la perspectiva de Hans Jonas,» Pontificia Universidad Javeriana. Instituto de Bioética, Bogotá, 2012.
- [13 A. Zuluaga Mahecha, «Diseño del manual técnico para la gestión integral de
3] residuos de la industria de curtido y preparado de cueros en el barrio San Benito, Localidad de Tunjuelito,» Universidad del Bosque, Bogotá, 2006.
- [13 República de Colombia, *Resolución 3956*, Bogotá: Presidencia de la República,
4] 2009.
- [13 Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, *Resolución (en revisión)*, Bogotá:
5] Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, 2013.
- [13 Alcaldía Mayor de Bogotá; Secretaría Distrital de Ambiente; Acueducto de Bogotá,
6] *Calidad del sistema hídrico de Bogotá*, Bogotá: Alcaldía Mayor de Bogotá, 2008.
- [13 El Espectador, «Por contaminar el río Bogotá fueron detenidas tres personas,» *El
7] Espectador*, 26 Septiembre 2012.
- [13 P. M. Doran, «Heterogeneous Reactions,» de *Bioprocess Engineering Principles*,
8] Londres, Academic Press, 1995, pp. 297 - 332.
- [13 A. Converti, A. A. Casazza, E. Y. Ortiz, P. Perego y M. Del Borghi, «Effect of
9] temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of Nannochloropsis oculata and Chlorella vulgaris for biodiesel production,» *Chemical Engineering and Processing*, vol. 48, p. 1146–1151, 2009.
- [14 M. Martínez Sancho, J. M. Jiménez Castillo y F. El Yousfi, «Influence of phosphorus
0] concentration on the growth kinetics and stoichiometry of the microalga Scenedesmus obliquus,» *Process Biochemistry*, vol. 32, pp. 657 - 664, 1997.
- [14 A. Çelekli, M. Balcı y H. Bozkurt, «Modelling of Scenedesmus obliquus; function of
1] nutrients with modified Gompertz model,» *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 8742–8747, 2008.
- [14 G. Gorbi, C. Zanni y M. G. Corradi, «Sulfur starvation and chromium tolerance in
2] Scenedesmus acutus: A possible link between metal tolerance and the regulation of sulfur uptake/assimilation processes,» *Aquatic Toxicology*, vol. 84, pp. 457 - 464, 2007.
- [14 A. Manrique, «Control social ambiental en Bogotá D. C.,» Contraloría de Bogotá,
3] Bogotá.

- [14 R. E. Treybal, Operaciones de transferencia de masa, México D.F: McGraw Hill, 4] 1990.
- [14 X. Zeng, M. K. Danquah, X. D. Chen y Y. Lu, «Microalgae bioengineering: From CO₂ fixation to biofuel production,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15 , 5] p. 3252– 3260, 2011.
- [14 E. W. Flick, Water soluble resins. An industrial guide. Second Edition, Noyes 6] Publications, 1991.
- [14 Kuraray America Inc., *PVA 105*, Kuraray America Inc., 2012. 7]
- [14 S. S.K., «POLYVINYL ALCOHOL (PVA) Chemical and Technical Assessment 8] (CTA),» FAO, 2004.
- [14 D. R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Mexico D. F.: Thomson 9] Ediciones, 1998.
- [15 G. E. Dieter, «Mechanical Behavior Under Tensile and Compressive Loads,» de 0] *Mechanical Testing and Evaluation Vol 8 ASM Handbook*, ASM International, 2000, pp. 237 - 248.
- [15 R. Hibbeler, Mecánica de Materiales, Juárez México: Pearson Education, 2006. 1]
- [15 W. D. Callister, Ciencia e Ingeniería de los materiales, Reverté S.A.. 2]
- [15 J. G. Lyons, L. M. Geever, M. J. Nugent, J. E. Kennedy y C. L. Higginbotham, 3] «Development and characterisation of an agar - polivinyl alcohol blend hydrogel,» *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 2, pp. 485 - 493, 2009.
- [15 P. Srinivasa, M. Ramesh, K. Kumar y R. Tharanathan, «Properties and sorption 4] studies of chitosan – polyvinyl alcohol blend films,» *Carbohydrate Polymers* , vol. 53, p. 431–438, 2003.
- [15 W. Yujian, Y. Xiaojuan, T. Wei y L. Hongyu, «High-rate ferrous iron oxidation by 5] immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* with complex of PVA and sodium alginate,» *Journal of Microbiological Methods* , vol. 68, p. 212–217, 2007.
- [15 NIH, «Image Processing and Analysis in Java,» NIH, [En línea]. Available:

- 6] <http://imagej.nih.gov/ij/index.html>. [Último acceso: mayo 2012].
- [15 M. Carmona, M. Antunes y S. Ferreira, *Biosorption of chromium using factorial experimental design*, Medellín - Colombia y Río de Janeiro - Brasil: Process Biochemistry, 2003.
- [15 L. Yao, Z.-f. Ye, M.-p. Tong, L. Peng y L.-r. Ni, *Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules*, Beijing: Hazardous Materials, 2008.
- [15 A. Sari, D. Mendil, M. Tuzen y S. Mustafa, *Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (Hylocomium splendens) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, Tokat - Turquía: Chemical Engineering Journal, 2007.
- [16 D. Onyanha, W. Mavura, J. C. Ngila, P. Ongoma y J. Chacha, «Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*,» n° 158, 2008.
- [16 Universidad Nacional de Colombia, «Métodos de regresión,» No registra No registra 1] No registra. [En línea]. Available: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2007315/html/un2/cont_07_19.html. [Último acceso: octubre 31 2012].
- [16 D. Ramirez, «Autocorrelación,» No registra No registra No registra. [En línea]. 2] Available: http://webdelprofesor.ula.ve/economia/dramirez/MICRO/FORMATO_PDF/Materialec onometria/Autocorrelacion.pdf. [Último acceso: octubre 31 2012].
- [16 B. Benguella y H. Benaissa, «Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies,» *Water Research*, vol. 36, p. 2463–2474, 2002.
- [16 A. Sari y M. Tuzen, «Biosorption of total chromium from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, p. 349–355, 2008.
- [16 H. S. Lee, J. H. Suh, L. Kim y T. Yoon, «Effect of aluminum in two-metal biosorption by an algal biosorbent,» *Minerals Engineering*, n° 17, pp. 487 - 493, 2004.
- [16 Centro Nacional de Producción Más Limpia CNPML, «Curtido a cromo,» Centro 6] Nacional de Producción Más Limpia CNPML, Año no registra.
- [16 R. Prakasham, J. S. Merrie, S. R. y N. R. S. V. Saswathi, «Biosorption of chromium VI by free and immobilized *Rhizopus arrhizus*,» *Environmental Pollution*, 104, 1999.

- [16 J. Park y H. Chang, «Microencapsulation of microbial cells,» *Biotechnology Advances*, nº 18, pp. 303 - 219, 2000.
- [16 D. M. Ruthven, «Principles of adsorption and adsorption processes,» John Wiley and sons, - USA, 1984.
- [17 B. Kiran y A. Kaushik, «Chromium binding capacity of *Lyngbya putealis* exopolysaccharides,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 38, pp. 47 - 54, 2008.
- [17 A. E. Nemr, A. Khaled, O. Abdelwahab y A. El-Sikaily, «Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed,» *Journal of Hazardous Materials* , vol. 152, p. 263–275, 2008.
- [17 H. S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*, Nueva Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [17 S. S. Baral, S. N. Das y P. Rath, «Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 31, pp. 216 - 222 , 2006.
- [17 M. Chabani y A. Bensmaili, «Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410,» *Desalination*, vol. 185, pp. 509 - 515, 2005.
- [17 P. Pavasant, I. R. Apiratiku, V. Sungkhum, P. Suthiparinyanont, S. Wattanachira y T. F. Marhaba, «Biosorption of Cu⁺², Cd⁺², Pb⁺² and Zn⁺² using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*,» *Bioresource Technology*, vol. 97, p. 2321–2329, 2006.
- [17 S. Venkata Mohan, S. Ramanaiah y P. Sarma, «Biosorption of direct azo dye from aqueous phase onto *Spirogyrasp.102*: Evaluation of kinetics and mechanistic aspects,» *Biochemical Engineering Journal* , vol. 38, p. 61–69, 2008 .
- [17 H.-H. Tsai, V. Ravindran y M. Pirbazari, «Model for predicting the performance of membrane bioadsorber reactor process in water treatment applications,» *Chemical Engineering Science*, vol. 60, p. 5620 – 5636, 2005.
- [17 W. Adriano, V. Veredas, C. Santan y L. Goncalves, «Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models,» *Biochemical Engineering Journal*, vol. 27, p. 132–137, 2005.
- [17 S. Papageorgiou, E. Kouvelos y F. Katsaros, «Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu⁺² and Cd⁺² from dilute aqueous metal

- solutions,» *Desalination*, vol. 224, pp. 293-306, 2008.
- [18 T. Calderón, Métodos numéricos para estudiantes de Ingeniería, Bogotá: Facultad de
0] Ingeniería - Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [18 M. Davis, «Numerical Methods & Modeling for Chemical Engineers,» John Wiley &
1] Sons, Inc, 2001.
- [18 M. Barreiro, «Discretización de ecuaciones,» Modelización numérica de la atmósfera,
2] --, 2012.
- [18 «University of Cambridge: The Laser Analytics Group,» 2009. [En línea]. Available:
3] http://laser.ceb.cam.ac.uk/wiki/index.php/Image:NumMeth_Handout_7.pdf. [Último
acceso: 10 Noviembre 2012].
- [18 P. Howard, Solving ODE in Matlab, 2007.
4]
- [18 K. Beers, Numerical Methods for Chemical Engineering. Applications in Matlab,
5] Nueva York: Cambridge university Press, 2007.
- [18 MathWorks, «Documentary Center,» Mathworks, 2012. [En línea]. Available:
6] [http://www.mathworks.com/help/matlab/math/ordinary-differential-
equations.html?s_tid=doc_12b](http://www.mathworks.com/help/matlab/math/ordinary-differential-equations.html?s_tid=doc_12b). [Último acceso: 10 Noviembre 2012].
- [18 S. Sharma y A. Adholeya, «Detoxification and accumulation of chromium from
7] tannery effluent and spent chrome effluent by *Paecilomyces lilacinus*fungi,»
International Biodeterioration & Biodegradation , vol. 65, pp. 309 - 317, 2011.
- [18 Y. Sahir y A. Öztürk, «Biosorption of chromium(VI) ions from aqueous solution by the
8] bacterium *Bacillus thuringiensis*,» *Process Biochemistry*, vol. 40, p. 1895–1901,
2005.
- [18 T. Srinath, T. Verma, P. Ramteke y S. Garg, «Chromium (VI) biosorption and
9] bioaccumulation by chromate resistant bacteria,» *Chemosphere*, vol. 48, p. 427–435,
2002.
- [19 R. Muñoz y B. Guieysse, «Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous
0] contaminants: A review,» *Water Research*, vol. 40, p. 2799 – 2815, 2006.
- [19 L. Christenson y R. Sims, «Production and harvesting of microalgae for wastewater
1] treatment, biofuels and bioproducts,» *Biotechnology advances*, vol. 29, pp. 686 - 702,
2011.

- [19 G. Crini, «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review,»
2] *Bioresource Technology*, vol. 97 , p. 1061–1085, 2006.
- [19 Instrumentación Científico Técnica I.C.T.L.S., «Tarifa Merck 2009,» 2009. [En línea].
3] Available: <http://www.ictsl.net/downloads/ictslmerck2009.pdf>. [Último acceso: 1 11 2012].
- [19 Instrumentación Científica Técnica I.C.T.L.S., «Tarifa 2012 Reactivos y medios de
4] cultivo,» 2012. [En línea]. Available: <http://www.ictsl.net/downloads/panreac2012.pdf>. [Último acceso: 1 11 2012].
- [19 Sigma - Aldrich, «Catálogo de Productos,» [En línea]. Available:
5] <http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html>. [Último acceso: 30 10 2012].
- [19 S. Tahir y R. Naseem, «Removal of Cr(III) from tannery wastewater by bentonite
6] clay,» *Separation and Purification Technology* , vol. 53, p. 312–321, 2007.
- [19 Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, «Estabilización y usos potenciales del
7] salvado de arroz colombiano para su aprovechamiento industrial sin afectar su calidad nutricional y funcional,» 2010.
- [19 R. N. Coleman y J. Paran, «Accumulation of hexavalent chromium by selected
8] bacteria,» *Environmental Technology Letters*, vol. 4, pp. 149-156, 1983.
- [19 L. Velásquez y J. Dussan, «Biosorption and bioaccumulation of heavy metals on
9] dead and living biomass of *Bacillus sphaericus*,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 167, p. 713–716, 2009.
- [20 A. Bingol, A. Aslan y A. Cakici, «Biosorption of chromate anions from aqueous
0] solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis*(L.)),» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, pp. 747 - 752, 2009.
- [20 G. Dönmez y Z. Aksu, «Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by
1] *Dunaliella* species,» *Process Biochemistry*, vol. 38, pp. 751 - 762, 2002.
- [20 M. Vieira, R. Oisiovici, M. Gimenes y M. Silva, «Biosorption of chromium(VI) using a
2] *Sargassum* sp. packed-bed column,» *Bioresource Technology*, vol. 99, p. 3094–3099, 2008.
- [20 V. J. Vilar, C. a. M. Botelho y R. A. Boaventura, «Chromium and zinc uptake by
3] algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: Kinetics and equilibrium,» *Journal of*

Hazardous Materials, vol. 149, p. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) , 2007.

- [20 W.-C. Kao, J.-Y. Wu, C. Chia-Che y J.-S. Chang, «Cadmium biosorption by polyvinyl
4] alcohol immobilized recombinant *Escherichia coli*,» *Journal of Hazardous Materials*,
vol. 169, pp. 651 - 658, 2009.
- [20 S. Singh, S. Pradhan y L. Rai, «Metal removal from single and multimetallic systems
5] by different biosorbent materials as evaluated by differential pulse anodic stripping
voltammetry,» *Process Biochemistry*, vol. 36, p. 175 182, 2000.
- [20 S. Srivastava y I. S. Thakur, *Isolation and process parameter optimization of*
6] *Aspergillus sp. for removal of chromium from tannery effluent*, Pantnagar - India:
Bioresource Technology, 2005.
- [20 República de Colombia, *Ley 373*, Bogotá: Presidencia de la República de Colombia,
7] 1997.
- [20 C. Durante, A. A. Isse, G. Sandonà y A. Gennaro, «Exhaustive depletion of
8] recalcitrant chromium fractions in a real wastewater,» *Chemosphere* , vol. 78, p. 620–
625, 2010.
- [20 República de Colombia , *Decreto 1594*, Bogotá: Presidencia de la República, 1984.
9]
- [21 República de Colombia, *Acuerdo 08*, Bogotá: Presidencia de la República, 2004.
0]