

Biosorción de cromo Cr (VI) de soluciones acuosas por la biomasa residual de hojas de eucalipto (*Globulus labill*)

Biosorption of chromium Cr (VI) from aqueous solutions by the residual biomass of eucalyptus leaves (*Globulus labill*)

Norberto Miranda Zea¹

¹Universidad Nacional del Altiplano Puno, Facultad de Ingeniería Química, Av. Floral N° 1152, Ciudad Universitaria, Puno, Perú
normiranda1@hotmail.com

RESUMEN

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

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

ABSTRACT

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

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

INTRODUCCIÓN

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

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

Se investigó la capacidad de biosorción de cromo Cr (VI), en soluciones acuosas y en efluentes industriales de curtiembre, empleando biosorbente de hojas de deshecho del árbol de eucalipto (*Globulus labill*), activado en medio ácido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del Biosorbente: Para preparar la biomasa lignocelulósica (BE), se empleó hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*), sometido a selección, lavado con agua (desionizado de pH neutro), secado, molienda y tamizado a partículas de 0,495 mm; con análisis de Humedad, fibra, cenizas, porosidad, densidad aparente, lignina y celulosa; del cual se preparó el biosorbente (BSE) con activación química de 2 volúmenes de (BE), en 3 de HNO_3 [0,3M] agitado a 30 rpm por 30 minutos y reposo por 24 horas; filtrado y lavado con agua desionizada hasta pH 6 y secado.

Análisis de Infrarrojo (IR): Se determinaron grupos funcionales de la biomasa (BE) y del biosorbente (BSE) por técnica de transformada de la Fourier FT-IR, en un espectrofotómetro Perkin Elmer Frontier, sus espectros graficados indican grupos funcionales procedentes de vibraciones de alargamiento en la escala de número de onda (cm^{-1}) (vs) %T (%Transmitancia) (Pretsch, 1980).

Determinación y biosorción de cromo Cr (VI): El Cr (VI) se determinó por espectrofotometría con 1,5-difenilcarbazida en solución ácida, a 540 nm de longitud de onda (Standard methods APHA.W.W.W, 1998). Pruebas en proceso discontinuo batch en soluciones acuosas y agua residual de curtiembre para biosorción de Cr (VI); se utilizaron soluciones de 5 mg. L^{-1} de concentración inicial (C_0) de Cr (VI) para 100 mL de volumen, 0,3 g. L^{-1} de biosorbente (BSE) de 0,495 mm de granulometría, a pH 3, agitación a 200 rpm por 30 minutos a 25°C, se filtra y la solución líquida se analiza por espectrofotometría por el método de difenilcarbazida para determinar Cr (VI).

Parámetros físico químicos de influencia en la biosorción: Para la biosorción de Cr (VI) se determinaron la influencia de: masa del biosorbente (BSE), pH, tiempo de equilibrio de contacto y temperatura.

Cinética de biosorción y ajuste al modelo de equilibrio: La cinética determina la capacidad de biosorción de Cr (VI) por el (BSE) valorados por parámetros anteriormente citados. Se evaluaron los ajustes al modelo de equilibrio de afinidad entre sorbente (BSE) y sorbato Cr (VI) a determinada concentración final en fase líquida, descrito por modelos de isothermas de adsorción (Geankoplis, 1998) expresados como cromo Cr (VI) adsorbido (Y) y porcentaje de adsorción (%A).

$$Y = \frac{(C_0 - C_f)}{m} V \quad (1)$$

$$\%A = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Para el equilibrio se han ajustado a Isothermas (Volesky y Holan, 1995) de:

$$\text{Freundlich } Y_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{Langmuir } Y_e = \frac{b(Y_m)(C_e)}{1+b(C_e)} \quad (4)$$

Donde: **Y**= capacidad de adsorción de Cr (VI) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, **C₀** = concentración Inicial de Cr (VI) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, **C_f** = concentración final de Cr (VI) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, **V** = volumen de solución, L., **m** = masa de biosorbente (BSE) g., **Y_e**: Cr (VI) retenido ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), **C_e**: Concentración de equilibrio de Cr (VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), **K_f**: Constante de equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)^{1/n}, **n**: Constante de afinidad sorbente - sorbato, **Y_m** y **b**: Constantes de Langmuir de máxima capacidad de sorción, ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y afinidad sorbente-sorbato ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$). La Isotherma de Langmuir puede representar el factor de separación o de equilibrio, **R_L**.

$$R_L = \frac{1}{1+b(C_i)} \quad (5)$$

Donde, **b**: Constante de Langmuir, **C_i**: Concentración inicial de Cr (VI) en ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Si $R_L = 0$, el sistema isotérmico es irreversible; Si $0 < R_L < 1$ el sistema es favorable; Si $R_L = 1$, el sistema es lineal; Si $R_L > 1$, el sistema es desfavorable, debido a que la biosorción del metal no es significativo. (Namasivayam y Höll, 2004). Los valores de la constante (b) de Langmuir se utilizan para calcular los cambios de energía libre (ΔG), (Banat y Al-Ashet, 2000), (Krishnan y Anirudhan, 2003).

$$\Delta G = R T (\ln b) \quad (6)$$

Donde, **R**: constante universal de gases, $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; **T**: Temperatura, K.

Para la biosorción de Cr (VI) se han tomado los modelos cinéticos de:

Pseudo primer orden (Lagergren, 1898), se basa en la suposición de que a cada ion metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.

$$\frac{dY_t}{dt} = k_1 (Y_e - Y_t) \quad (7)$$

Donde, **Y_e**: cantidad adsorbida en el equilibrio, **Y_t**: cantidad adsorbida en un tiempo t, en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; **k₁**: constante de velocidad de pseudo primer orden, min^{-1} .

Segundo orden, Ho y McKay, (2000), en él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos del biosorbente; cinética de segundo orden expresado por:

$$\frac{dY_t}{dt} = k_2 (Y_e - Y_t)^2 \quad (8)$$

K₂ es la constante de velocidad de segundo orden, $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pseudo segundo orden; es una forma modificada de la ecuación de segundo orden a ser obtenida

de la misma expresión (Ho y Mckay, 2000)

$$\frac{dY_t}{dt} = k_{s2} (Y_e - Y_t)^2 \quad (9)$$

K_{s2} : constante de velocidad de pseudo-segundo orden, g. $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del biosorbente: La biomasa lignocelulósica (BE) de hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*) presenta: 6,964% de cenizas, 14,160% de fibra, 0,338 g. ml^{-1} de densidad aparente, 14,875% de lignina, 30,95% de celulosa.

Análisis de Infrarrojo (IR):

En la (BE) por análisis de FT-IR espectral (figura1), se identificaron grupos funcionales con intensidad de 91,3 %T y con números de onda desde 3 337, 7 a 513,9 cm^{-1} . Por activación química del (BE), se obtiene el biosorbente (BSE) (figura 2), que tiene cambios a 74,5 %T para números de onda desde 3 337, 7 a 513,9 cm^{-1} ; con espectros de vibración de mayor concentración de –OH, –CH₂, –CH, átomos de hidrogeno y carbono de 3 700 a 2 700 cm^{-1} ; y en la región de huella digital desde 1 444,51 a 514,94 cm^{-1} la vibración corresponde a enlaces –C–O–R, –COO⁻–C=O, –CH₃ –OH y C=C que caracterizan la presencia de lignina, celulosa, cineol y hemicelulosa en el (BSE).

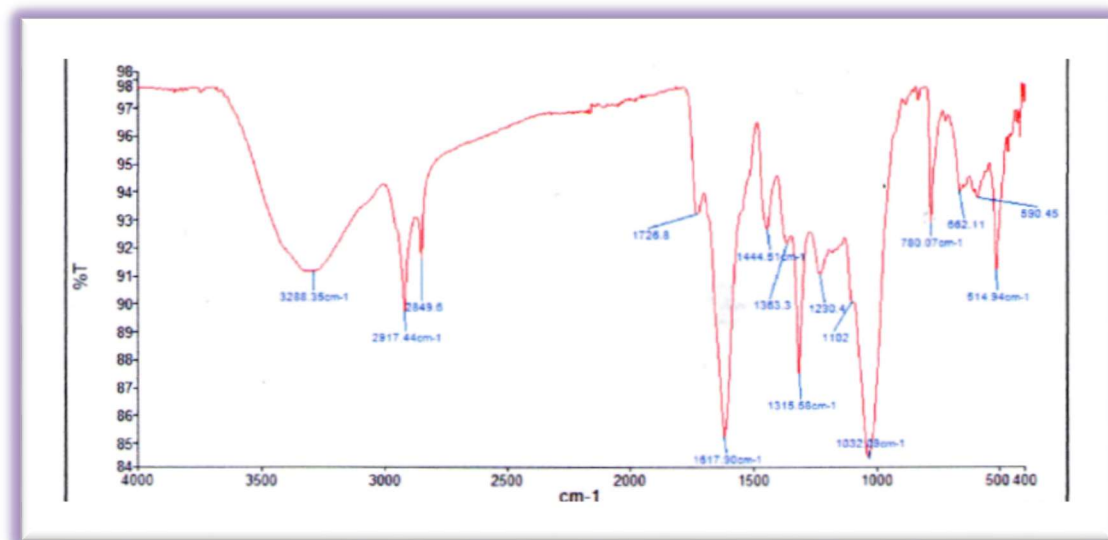


Figura 1: espectro infrarrojo (ft-ir) de la biomasa (be) de hojas de eucalipto (*globulus labill*) sin activar

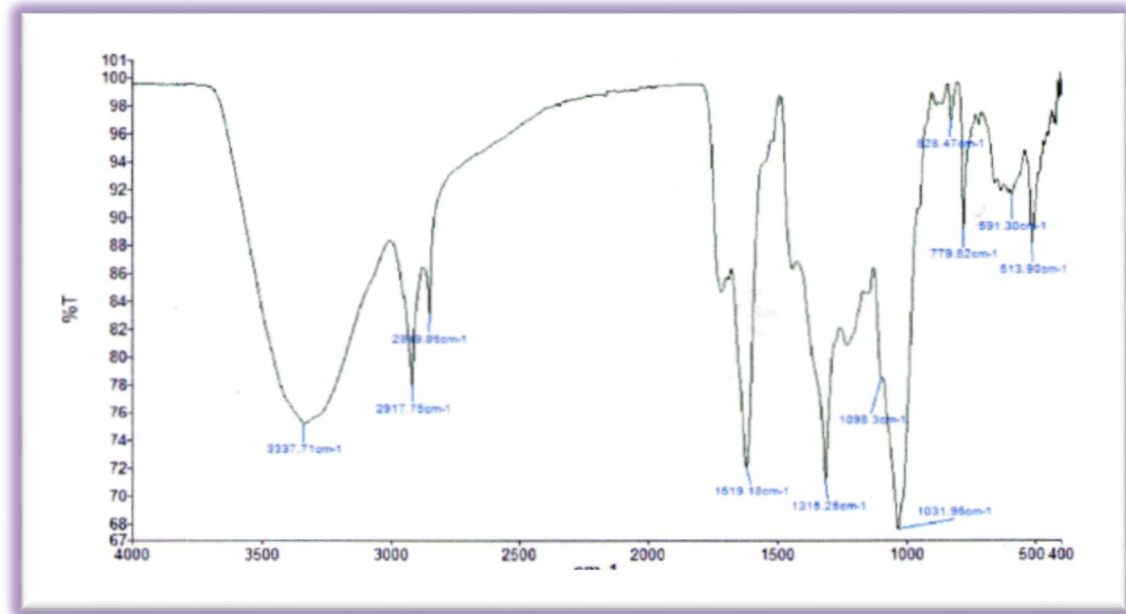


Figura 2: espectro infrarrojo (ft-ir) del biosorbente (bse) de hojas de eucalipto (*globulus labill*) activado

Parámetros físico químicos de influencia en biosorción Discontinuo Batch:

a. **Influencia del pH.** La mayor biosorción de Cr (VI) por el biosorbente (BSE) fue del 88,8 %A, a pH 3, los resultados se muestran en la figura 3; investigación corroborado a que la biosorción de Cr (VI) se produce adecuadamente a pH entre 2,5 a 3,5 y tener cuidado a $\text{pH} < 2$, (Boddu., *et al.* 2003).

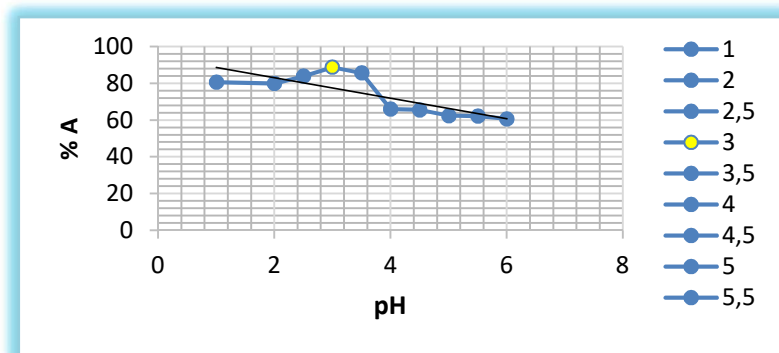


Figura 1: influencia del ph en la biosorción de cr (vi) en soluciones acuosas

b. **Influencia de la cantidad del biosorbente (BSE).** El resultado de las pruebas experimentales se observa en la Figura 4, que al adicionar la concentración del biosorbente (BSE) en soluciones acuosas, se incrementa rápidamente la retención de Cr (VI) hasta el 88%, para 3 g. L⁻¹ del (BSE); seguido de %A constantes; por lo tanto las pruebas se deben procesar con 3 g. L⁻¹ del biosorbente (BSE). Tewari., *et al.* (2005) señalan que la retención de metales en soluciones acuosas por biosorbentes tiende una retención de cromo del 50% al 80% para concentraciones de 2 a 10 g. L⁻¹.

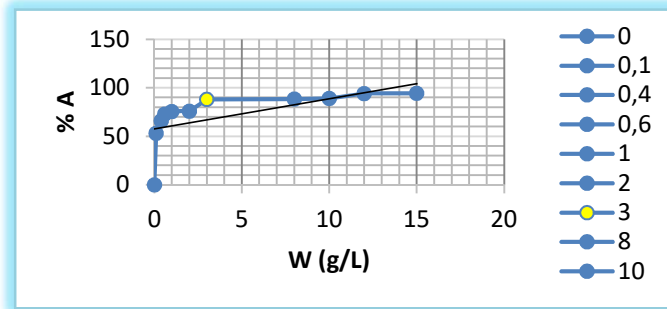


Figura 4: Influencia De La De La Cantidad Del Biosorbente (Bse)

c. Influencia del tiempo de contacto (t). Para la biosorción de cromo Cr (VI) por el biosorbente (BSE) se consideraron contactos de 2 a 80 minutos, obteniéndose la mayor adsorción de Cr (VI) al 89,8 %A, para 30 minutos de contacto, seguido de tiempos con %A uniforme, por lo tanto se toma el tiempo óptimo de 30 minutos para la biosorción de Cr (VI), los resultados se muestran en la figura 5. El tiempo de contacto para alcanzar el equilibrio de adsorción de metales pesados en soluciones acuosas, determina la naturaleza del proceso y la cinética de biosorción (Lee., *et al*, 2004).

d.

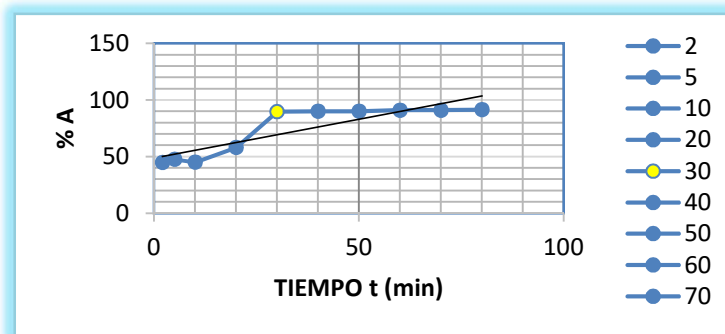


Figura 52: Influencia del tiempo de contacto

Evaluación de agua residual industrial contaminada con Cr (VI)

El agua residual industrial contaminada con Cr (VI), se trató con de 3 g. L⁻¹ de (BSE); en 100 mL de agua residual; a pH 3; Agitado a 200 rpm por 30 minutos a 25°C. El agua residual sin tratamiento de concentración inicial Co = 2,31 mg. L⁻¹ de Cr (VI); y posterior al tratamiento con concentración final de Cf = 0,216 mg. L⁻¹ de Cr (VI). La biosorción de Cr (VI) fue del 90,88 %A; concentración final, por debajo del valor máximo admisible (VMA), siendo para el Cr (VI) de 0,5 mg. L⁻¹, DS. N° 021-2009-Vivienda. (El Peruano, 2009).

Estudio cinético para proceso de biosorción del Cr (VI)

La cinética de biosorción o velocidad de remoción de cromo Cr (VI) del medio acuoso, fueron evaluados por tres modelos cinéticos de: pseudo primer orden, cinética de segundo orden y pseudo segundo orden, en base a parámetros que influyen siendo: el pH, concentración inicial de Cr (VI) y la temperatura en función al tiempo.

Cinética de Biosorción de Cr (VI), influencia del pH. Para la influencia de la cinética de biosorción del Cr (VI), se consideraron pH de 2, 3 y 4; los resultados se muestran en la figura 6, se observa que la mayor capacidad de biosorción (Y) de Cr (VI) por el biosorbente BSE, se produce a pH 3.

- **Cinética de Biosorción de Cr (VI), influencia de la cantidad del biosorbente (W).** Se evaluaron a diferentes cantidades de (W) de 2, 3 y 4 (g. L⁻¹) del biosorbente (BSE), los resultados se muestran en la figura 7, se observa que la mayor capacidad de biosorción (Y) de Cr (VI) por el biosorbente BSE, se tiene para la cantidad de 3 g. L⁻¹.

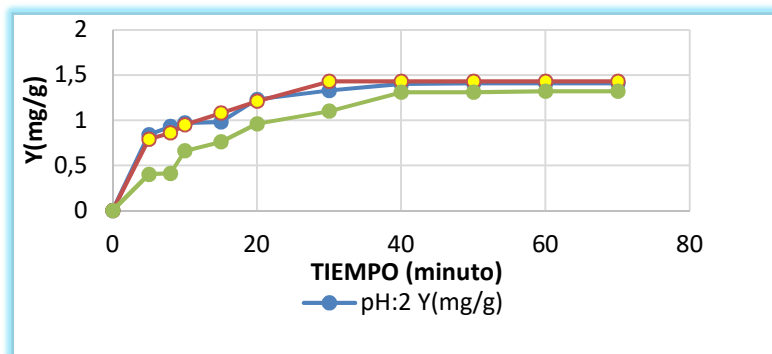


Figura 63: cinética de biosorción de Cr (VI), influencia del pH

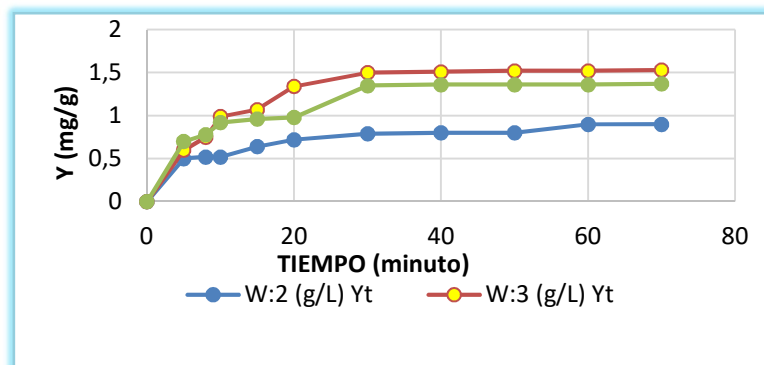


Figura 7: cinética de biosorción de cr (VI), influencia de la cantidad del biosorbente (w)

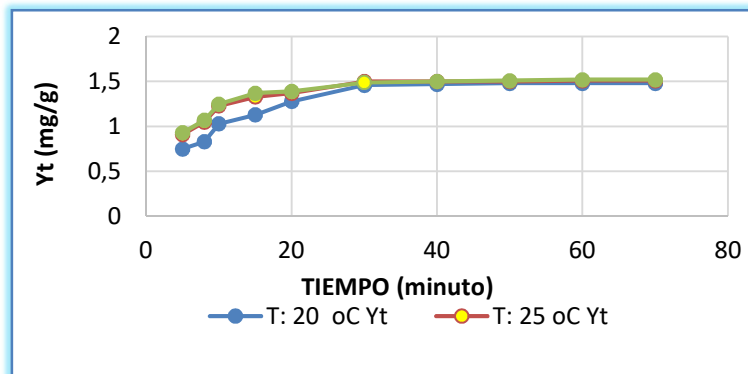


Figura 8: cinética de biosorción de Cr (VI): influencia de la temperatura

Cinetica de biosorción de Cr (VI), influencia de la temperatura. La influencia a temperaturas de 20, 25 y 30 °C, fueron evaluadas a diferentes tiempos. Los resultados se muestran en la figura 8; se observa que la mayor capacidad de biosorción (Y) de Cr (VI) por el biosorbente BSE, se tiene para 25 °C. Por lo tanto la biosorción de Cr (VI), se deben evaluar a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de BSE, a 25°C y a 200 rpm de agitación, para diferentes tiempos de adsorción.

Cinetica De Biosorcion De Cr (Vi) Por El Biosorbente Bse.

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

Tabla 1. modelo cinetico del ph en biosorción de cr (vi)

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

El modelo cinético de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI) es el que mejor reproduce la influencia para pH 2 y 3, con valores de R² = 0,99; Y_e = 1,573 mg. g⁻¹, para pH 3; con velocidades de biosorción h = 1,487 para pH 2 y 1,429 mg. (g. min)⁻¹ para pH 3 y con mayor constante K_{s2} = 3,544 [g. (mg. min)⁻¹] para pH 3. Los resultados ratifican, que a pH 3 se tiene mejor biosorción; comportamientos similares se han obtenido utilizando biosorbente de carbón activado preparado para diferentes tipos de biomasa residual (Hamadi, Chen, Farid, & Lu, 2001) y (Demirbas., *et al*, 2004).

Tabla 2. Modelo cinetico de cantidad de biosorbente (w) en biosorción de Cr (VI)

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

El modelo cinético de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI), es el que mejor reproduce la influencia de la cantidad de biosorbente W para 2 y 3 g. L⁻¹, con valores altos de R² = 0,99; Y_e = 1,751 mg. g⁻¹ para W: 3 g. L⁻¹; h = 7,88 y K_{s2} = 7,517 g. (mg. min)⁻¹ para W: 2 seguido para W: 3 g. L⁻¹. Los resultados explican que para una buena biosorción de Cr (VI) se debe utilizar cantidades de biosorbente BSE de W: 2 a 3 g. L⁻¹.

Tabla 3. Modelo cinético de temperatura (t) para biosorción de Cr (VI)

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

La cinética de biosorción del modelo de pseudo segundo orden para biosorción de Cr (VI), es el que mejor reproduce la influencia de temperaturas de 20, 25 y 30 °C, con altos valores de R² = 0,99; Y_e = 1,637 mg. g⁻¹; h = 1,350 mg. (g. min)⁻¹ y K_{s2} = 3,621 para 20 °C seguido de Y_e = 1,595 mg. g⁻¹; h = 0,790 mg. (g. min)⁻¹ y K_{s2} = 2,012 para 25°C. Resultados que indican que se puede trabajar indistintamente a temperaturas de 20 a 25 °C, para una buena biosorción. Resultados Similares fueron obtenidos por (Ho., *et al*, 2000), (Machado., *et al*, 2002).

Energía de activación (EA)

La cinética de pseudo segundo orden para temperaturas con R² = 0,99 es el que mejor explica la biosorción de Cr (VI), por lo tanto la energía de activación del biosorbente depende de la temperatura, evaluado por la ecuación de Arrhenius linealizada:

$$\ln(K_{s2}) = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

Donde, A₀: constante de Arrhenius, independiente de la temperatura, E_a: energía de activación (kJ. Mol⁻¹), R: constante universal de gases 8,314 x 10⁻³ (kJ. Mol⁻¹ K⁻¹), T: Temperatura (K).

Tabla 4. energía de activación (ea) cinética de pseudo segundo orden para temperaturas (T)

| n | T (°C) | T (K) | 1/T | K _{s2} | Ln(K _{s2}) |
|---|--------|-------|---------|-----------------|----------------------|
| 1 | 20 | 293 | 0,00340 | 3,621 | 1,286 |
| 2 | 25 | 298 | 0,00335 | 2,012 | 0,699 |
| 3 | 30 | 303 | 0,00330 | 1,905 | 0,644 |

Al representar Ln (k_{s2}) frente a 1/T, se obtiene la ecuación 11, cuya pendiente es el valor de la energía de activación (E_a). En base a resultados de la tabla 4, la Energía de Activación es de E_a = 21,46 kJ. Mol⁻¹ según la ecuación 11.

$$y = 21,461 \ln(x) + 123,18 \quad (11)$$

$$R^2 = 0,8104 \quad (12)$$

ajuste a un modelo de equilibrio para biosorción de Cr (VI)

Los resultados experimentales, se han ajustado a las isoterms del modelo de Freundlich y modelo de Langmuir. El estudio del equilibrio de biosorción se realizaron variando la concentración de Cr (VI) de 5,5 a 52 mg. L⁻¹, a pH 3, con 3 g. L⁻¹ de BSE, a 25 °C y agitación por 30 minutos a 200 rpm. La adsorción de Cr (VI) se muestra en la tabla 5.

Tabla 5. adsorción batch a diferentes concentraciones de Cr (VI)

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

Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich, ecuación (3) y datos de tabla 5, al linializar se tiene (13)

$$\text{Log } Y_e = \text{Log } K_f + (1/n) \text{Log } C_e \quad (13)$$

Representando Log Ye frente a Log Ce, se obtiene una nueva ecuación, la pendiente es n y la ordenada en el origen es K_f. En la tabla 6, se muestran el ajuste de los datos.

Tabla 6. valores para la isoterma de Freundlich

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

Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir, ecuación (4) y datos de tabla 5, al linializar se tiene (14)

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

Representado Ce/Ye frente a Ce, se obtiene una ecuación lineal cuya pendiente determina Y_m y la intercepción en la ordenada es el valor de b. En la tabla 7, se presenta el ajuste al modelo cinético experimental de Langmuir.

Tabla 7. valores para la isoterma de Langmuir

| Y _m (mg. g ⁻¹) | b (L. mg ⁻¹) | T (°C) | R ² |
|---------------------------------------|--------------------------|--------|----------------|
| 16,839 | 0,0235 | 25 | 0,9424 |

Donde, Y_m: Capacidad máxima de biosorción y b: afinidad sorbente-sorbato

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

parámetro de equilibrio R_L

La isoterma de Langmuir, determina el parámetro de equilibrio R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (14)$$

Donde, b: constante de Langmuir, C_0 : concentración inicial de Cr (VI), $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Para el biosorbente BSE de hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*), el R_L es altamente favorable por tener valores entre 0 y 1, para bajas concentraciones iniciales C_0 de Cr (VI) y al incrementar C_0 , R_L tiende hacia 0; cuyos resultados se exponen en la figura 10. La biosorción es favorable y se despliega a ser irreversible (Namasivayam., et al, 2004).

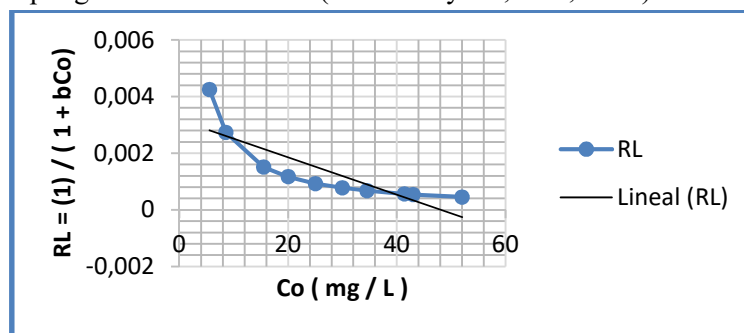


Figura 10:4 parametro de equilibrio r_l para biosorción de Cr (VI)

parámetro termodinámico de energía libre ΔG

Del modelo de Langmuir y su constante b; permite determinar la energía libre ΔG , según la fórmula (6): $\Delta G = R T \ln (b)$. Siendo $\Delta G = -9,292 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$; el valor negativo de ΔG , indica que la biosorción de cromo (VI) por el biosorbente BSE es espontaneo y de alta afinidad para el Cr (VI). Das., et al, (2000) encontró ΔG de $-23,50 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$ de 30°C a 60°C para biosorción de cromo Cr (VI) con carbón activado de estiércol de vaca; Hamadi., et al, (2001), determino ΔG de $-12,33 \text{ kJ} \cdot (\text{mol})^{-1}$ a 22°C para biosorción de cromo (VI) con carbón activado de la corteza de caucho.

CONCLUSIONES

La biomasa lignocelulósica (BE) de hojas de deshecho de eucalipto (*Globulus labill*) presenta: 6,96% de cenizas, 14,16% de fibra, $0,338 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ de densidad aparente, 14,87% de lignina, 30,95% de celulosa. La (BE) se activó en medio ácido para obtener biosorbente (BSE). Por análisis de FT-IR se han identificado grupos funcionales en la (BE) y en él (BSE) con cambios de intensidad de transmitancia (%T) en espectros de vibración de átomos de hidrogeno, carbono y enlaces de grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, de $3\ 700$ a $2\ 700 \text{ cm}^{-1}$ de numero de onda y en la región de huella digital de $1\ 444,51$ a $514,94 \text{ cm}^{-1}$ se tiene vibración de enlaces $-\text{C}-\text{O}-\text{R}$, $-\text{COO}^-$ $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{CH}_3$ $-\text{OH}$ y $\text{C}=\text{C}$ que caracterizan la presencia de lignina, celulosa, cineol y hemicelulosa en el (BSE). Para la capacidad óptima de bioadsorción %A de Cr (VI) de soluciones acuosas por proceso de adsorción discontinuo batch, se utilizaron $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de biosorbente (BSE), a pH 3, con agitación a 200 rpm por 30 minutos a 25°C ; obteniéndose en muestras de agua residual de curtiembre una

biosorción de Cr (VI) del 90,88 %A. El proceso de biosorción discontinuo batch, es descrito por el Modelo Cinético de Pseudo Segundo orden con capacidad máxima de adsorción de 1,753 mg. g⁻¹; con R² = 0,8104; cuya energía de activación E_a es de 21,46 kJ. mol⁻¹ superior a los de interacciones físicos (E_a < de 20 kJ. mol⁻¹) para la afinidad sorbente-sorbato; por lo tanto la biosorción de Cr (VI) es de interacción físico químico con biosorción directa de Cr (VI) y con remoción parcial de Cr (VI) a Cr (III) por reducción química. El Isoterma de mejor ajuste fue al Modelo de Freundlich; con parámetro de equilibrio (RL) menores a 1 que tiende a cero, que indica alta biosorción favorable e irreversible. La energía libre del proceso ΔG, es de - 9,292 kJ. (mol)⁻¹ valor negativo que indica que la biosorción de Cr (VI) por el BSE es espontaneo y de alta afinidad para el Cr (VI). Investigación grata para efluentes de aguas residuales de curtiembre con biosorción del 90,88 %A de Cr (VI) y adecuados para efluentes de la industria minero metalúrgico controlados por DS.021- 2009-Vivienda y DS. 010-2010- MINAM.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banat, F. A. y Al-Asheh, S. (2000). Biosorption of fenol by chicken feathers. *Environmental Engineering and Policy*, 2(2), 85-90.
- Boddu, V. M. Abburi, K. Smith, E. (2003). Removal chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. *Environmental Science & Technology*, 37(19), 4449-4456.
- Das, D. D. Mahapatra, R. Pradhan, J. Das, N. S. (2000). removal of Cr (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon. *Journal of Colloid and Interface Ciencia*, 232(2), 235-240.
- Demirbas, E., Kobya, M., Senturk, E., & Ozkan, T. (2004). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. *Water Sa*, 30(4), 533-539.
- Gardea-Torresdey, J. L., De La Rosa, G., & Peralta-Videa, J. R. (2004). Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: a review. *Pure and Applied Chemistry*, 76(4), 801-813.
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. US.Compañía Editorial Continental,.
- Guertin, J. (2004). Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). *Chromium (VI) Handbook*, 215-230.
- Hamadi, N. K., Chen, X. D., Farid, M. M., & Lu, M. G. Q. (2001). Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 84(2), 95-105.
- Ho, Y. S. & McKay, G. (2000). Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5) 451-465.
- Ho, W. S. W., & Sirkar, K. S. (1992). *Membrane technology*. New York: Chapman & Hall.
- Krishnan, K. A. & Anirudhan, T. S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetic and equilibrium studies. *Water SA*, 29(2), 147-156.
- Lee, M. Y. Hong, K. J. Kajiuchi, T. y Yang, J. W. (2004). Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particules. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*,



79(12) 1388-1394.

Machado, R. Carvalho, J. R. & Correia, M. J. (2002). Removal of trivalent chromium (III) from solution by biosorption in cork powder. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77(12) 1340-1348.

Namasivayam, C. & Höll, W. H. (2004). Chromium (II) removal in tannery wastewaters using chinese reed (*Miscanthus sinensis*), a fast growing plant. *Holz Als Roh-Und Werkstoff*, 62(1) 74-80.

Pretsch, E. (1980). Tablas para elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscopicos. España. Edit, Alambra.

Park, D., Yun, Y.-S., Jo, J. H., & Park, J. M. (2005). Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*. *Water Research*, 39(4), 533–540.

Sala, L. F., García, S. I., González, J. C., Frascaroli, M. I., Bellú, S., Mangiameli, F., ... Atria, A. M. (2010). Biosorción para la eliminación de metales pesados en aguas de desecho. In *Anales de Química* (Vol. 106).

Selomulya, C., Meeyoo, V., & Amal, R. (1999). Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74(2), 111–122.

Skoog, D. A., & Leary, J. J. (1995). *Chimica analitica strumentale*. SES.

Tewari, N. Vasuevan, P. y Guha, B. K. (2005). Study on biosorption of Cr (VI). *Biochemical Engineering Journal*, 23(2), 185-192.

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

