

UNIVERSIDAD NACIONAL INTERCULTURAL DE LA SELVA CENTRAL JUAN SANTOS ATAHUALPA



FACULTAD DE INGENIERÍA ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL

Biosorción de cromo hexavalente (Cr VI) de soluciones acuosas
utilizando pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*)

TESIS

Para optar el título profesional de Ingeniero Ambiental

AUTOR

Miguel Claudio Fernández Pezua

ASESOR

Ing. Manuel Emilio Reátegui Inga

Chanchamayo, Perú

2024

AGRADECIMIENTOS

1. A la Dra. Carmencita Lavado Meza por brindarme su apoyo incondicional y asesoramiento para el desarrollo de esta tesis, sin ella no hubiera sido posible la culminación de este trabajo. De igual manera a su esposo Aldo e hijos por brindarme hospitalidad en su hogar.

2. A mi hermano Jhony y su esposa Esther por brindarme su apoyo y hospitalidad en su hogar durante el desarrollo de la parte experimental de esta investigación. Asimismo, a mis demás hermanos Joel, José, Mery, Dina, Josué, Noé, Edgar y Anita por sus consejos y palabras de aliento.

3. A mis sobrinos Lida, John, Ángel, Ruth, Yeyson, Denis, Nelcy, Josué, Claudia, Valentina, Neymar, Dana, Dulce María, Ángel, Dick, Matías y Edwar por ser mi distracción en mis momentos de estrés.

4. A la Ing. Norma Vidalon Ledesma y a su esposo Adrián Saldaña Castillo del jardín etnobotánico semilla bendita, por sus consejos y su apoyo incondicional.

5. A la señora Elva Hinostroza y sus hijas (Danitza y Yamileth) por sus buenos consejos y ánimos brindados para terminar satisfactoriamente la presente tesis.

6. A mis amigos Franz, Dana, Pedrito, Luis, Erick, Mau, Xiomara, Nadyeli, Andrea Castro, Andrea Quispe, Kathy y a todos mis compañeros de clase por sus palabras de aliento.

7. A los jurados evaluadores Blgo. Daniel Martin Álvarez Tolentino, Dr. Soto Aquino Víctor y el Ing. Roger Franco Aguilar Rojas, por las contribuciones y sus correcciones realizadas para perfeccionar la tesis.

8. Al Dr. Manuel Reátegui Inga responsable de la unidad de investigación de EPIA y al personal administrativo de la UNISCJSA por su buena predisposición durante los tramites documentarios realizados.

9. Al Dr. Francisco Gamarra Gómez y al Ing. Elisban Juani Sacari Sacari responsables del laboratorio de Nanotecnología de la escuela profesional de ingeniería mecánica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohman – Tacna, por su apoyo en la caracterización del pericarpio de cacao.

DEDICATORIA

A Dios, por acompañarme, guiarme y protegerme en todo el transcurso de mi vida, por darme fuerza de voluntad para concluir esta investigación.

A mi madre Bertha Pezua Vda de Fernandez, que con tanto esfuerzo y sacrificio me brindó la oportunidad de estudiar y ser alguien en la vida, sin ella en mi vida no lo hubiera logrado.

El Autor

RESUMEN

En esta investigación se evaluó la capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando biomasa del pericarpio de cacao (CC), la cual se recolectó en Chanchamayo, Perú. Mediante Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR), se identificaron los grupos funcionales (O–H, C=H, C=O, C=C, C–O y C–C) presentes en CC que favorecieron el proceso de biosorción. Las micrografías obtenidas mediante Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) y Microscopia electrónica de barrido (SEM) mostraron morfologías superficiales irregulares micro rugosas del biosorbente. El punto de carga cero (pH_{PZC}) fue 6.20. Los experimentos de biosorción se realizaron mediante el método fotométrico difenilcarbazida. El análisis de la influencia de los factores (pH, dosis del biosorbente, concentración inicial de Cr (VI)) sobre la capacidad de adsorción se realizó mediante un diseño factorial 3^3 ; siendo pH = 2, dosis de biosorbente = 0.5 g/L y concentración de Cr (VI) = 100 mg/L las condiciones óptimas en la que se logró mayor capacidad de adsorción. Los datos en el equilibrio se ajustaron mejor a la isoterma de Langmuir ($R^2 = 0.95$), indicando que el proceso ocurre en monocapa y en una superficie homogénea con una $q_{\text{max}} = 48.53$ mg/g. Asimismo, el proceso de biosorción es representado por la cinética de pseudo segundo orden ($R^2 = 0.99$), lo que indica que la adsorción de Cr (VI) fue principalmente a través de un proceso de quimisorción. Los resultados obtenidos demuestran que CC tiene la capacidad de adsorber iones de Cr (VI) de soluciones acuosas.

Palabras claves: pH, biosorbente, quimisorción, isoterma de adsorción, cinética de adsorción.

ABSTRACT

In this research, the adsorption capacity of Cr (VI) was evaluated using cocoa pericarp biomass (CC), which was collected in Chanchamayo, Peru. Using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the functional groups (O–H, C=H, C=O, C=C, C–O and C–C) present in CC that favored the biosorption process were identified. Micrographs obtained by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM) showed irregular micro-rough surface morphologies of the biosorbent. The point of zero charge (pH_{PZC}) was 6.20. Biosorption experiments were performed using the diphenylcarbazide photometric method. The analysis of the influence of the factors (pH, biosorbent dose, initial concentration of Cr (VI)) on the adsorption capacity was carried out using a 3^3 factorial design; with pH = 2, biosorbent dose = 0.5 g/L and Cr (VI) concentration = 100 mg/L being the optimal conditions in which the greatest adsorption capacity was achieved. The equilibrium data fit better to the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.95$), indicating that the process occurs in a monolayer and on a homogeneous surface with a $q_{\text{max}} = 48.53$ mg/g. Likewise, the biosorption process is represented by pseudo-second-order kinetics ($R^2 = 0.99$), which indicates that the adsorption of Cr (VI) was mainly through a chemisorption process. The results obtained demonstrate that CC has the ability to adsorb Cr (VI) ions from aqueous solutions.

Keywords: pH, biosorbent, chemisorption, adsorption isotherm, adsorption kinetics.

ÍNDICE

RESUMEN.....	iv
ABSTRACT	v
INTRODUCCIÓN	xii
CAPÍTULO I PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	14
1.1. Fundamentación del problema.....	14
1.2. Formulación de problema	15
1.2.1. Problema general.....	15
1.2.2. Problemas específicos	15
1.3. Objetivos.....	15
1.3.1. Objetivo general	15
1.3.2. Objetivos específicos.....	15
1.4. Definición y operacionalización de variables	16
1.5. Hipótesis	16
1.5.1. Hipótesis general	16
1.5.2. Hipótesis específicas	16
1.6. Justificación	17
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO	18
2.1. Antecedentes.....	18
2.2. Bases teóricas.....	20
2.2.1. Aguas residuales.....	20
2.2.2. Contaminación del agua por metales pesados	21
2.2.3. Cromo.....	22
2.2.3.1. Aplicaciones industriales del cromo.....	22
2.2.3.2. Efectos en la salud	23
2.2.3.3. Efectos ambientales	25
2.2.3.4. Normativa nacional sobre el cromo	25
2.2.4. Métodos fisicoquímicos del tratamiento de metales pesados	26
2.2.4.1. Filtración por membrana	26
2.2.4.2. Intercambio iónico.....	29
2.2.4.3. Precipitación química	30
2.2.4.4. Coagulación y floculación.....	31

2.2.4.5. Flotación.....	32
2.2.4.6. Adsorción	33
2.2.5. Biosorción	35
2.2.5.1. Factores que influyen en el mecanismo de biosorción	37
2.2.6. Biosorbente.....	38
2.2.6.1. Cacao	38
2.2.6.2. Pericarpio de cacao.....	40
2.2.7. Isoterma de adsorción.....	41
2.2.7.1. Isoterma de Langmuir.....	42
2.2.7.2. Isoterma de Freundlich	43
2.2.7.3. Isoterma de Temkin.....	44
2.2.8. Cinética de adsorción	44
2.2.8.1. Pseudo primer orden.....	45
2.2.8.2. Pseudo segundo orden	46
2.2.8.3. Difusión intraparticular de Weber Morris	46
2.2.9. Diseños experimentales	47
2.2.9.1. Diseño factorial 3 ³	48
CAPÍTULO III METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN	50
3.1. Ámbito de estudio.....	50
3.2. Nivel, tipo y diseño de investigación.....	50
3.3. Población y muestra.....	50
3.3.1. Población	50
3.3.2. Muestra.....	50
3.4. Procedimientos, técnicas e instrumentos de recolección de datos	51
3.4.1. Caracterización física y química del biosorbente	51
3.4.2. Análisis de la influencia de los factores	53
3.4.3. Estudio de la isoterma y cinética de biosorción de Cr (VI).....	58
3.5. Análisis de datos	60
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES	61
4.1. Presentación de resultados y discusiones.....	61
4.1.1. Caracterización del pericarpio de cacao	61
4.1.1.1. Determinación del punto de carga cero	61
4.1.1.2. Identificación de los grupos funcionales del pericarpio de cacao	62
4.1.1.3. Análisis morfológico y composición elemental del pericarpio de cacao.....	63

4.1.2. Análisis de la influencia de los factores	65
4.1.2.1. Confirmación del método	65
4.1.2.2. Diseño experimental	67
4.1.3. Estudio de la isoterma y cinética de biosorción de Cr (VI)	84
4.1.3.1. Isotherma de adsorción	84
4.1.3.2. Cinética de adsorción	88
4.2. Prueba de hipótesis	92
4.2.1. Prueba de hipótesis de la influencia de los factores	92
4.2.2. Prueba de hipótesis del ajuste a los modelos matemáticos	92
CONCLUSIONES	93
RECOMENDACIONES	94
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95
ANEXOS	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquemas del proceso de filtración por membranas	27
Figura 2. Intercambio iónico	29
Figura 3. Esquema del proceso de precipitación química	30
Figura 4. Esquema del proceso de coagulación y floculación.....	31
Figura 5. Esquema del proceso de flotación.....	32
Figura 6. Proceso de la biosorción de metales pesados	35
Figura 7. Representación de la interacción de fisisorción y quimisorción.....	36
Figura 8. Partes de la mazorca del cacao	40
Figura 9. Clasificación de las isothermas	42
Figura 10. Transferencia de masa por adsorción	45
Figura 11. Clasificación de los diseños experimentales	47
Figura 12. Combinaciones de tratamientos en diseño 3^3	49
Figura 13. Flujograma de proceso de preparación del biosorbente	52
Figura 14. Punto de carga cero del pericarpio de cacao	61
Figura 15. Espectros infrarrojos del pericarpio de cacao	63
Figura 16. Análisis morfológico y composición elemental del pericarpio de cacao	64
Figura 17. Curva de calibración	65
Figura 18. Gráfico de la desviación estándar de la curva de calibración	66
Figura 19. Probabilidad normal de los residuos de la capacidad de adsorción de Cr (VI).....	69
Figura 20. Efectos principales de los factores sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI) ...	71
Figura 21. Diagrama de especies del cromo.....	72
Figura 22. Influencia de pH sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), dosis = 1 g/L, concentración inicial de Cr (VI) = 25 mg/L	72
Figura 23. Mecanismos de biosorción de Cr (VI)	74
Figura 24. Influencia de la dosis de biosorbente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), pH = 2, concentración inicial de Cr (VI) = 25 mg/L	75
Figura 25. Influencia de concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), dosis = 1 g/L, pH = 2	76
Figura 26. Interacción del pH*dosis del biosorbente	78
Figura 27. Interacción del pH * concentración inicial de Cr (VI).....	79
Figura 28. Interacción de dosis del biosorbente * concentración inicial de Cr (VI)	80
Figura 29. Interacción triple de los factores	81

Figura 30. Isoterma de adsorción de Cr (VI), pH = 2, dosis = 0.5 g/L, concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L	84
Figura 31. Adsorción monocapa y multicapa.....	86
Figura 32. Cinética de adsorción de Cr (VI), pH = 2, dosis = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L	89
Figura 33. Difusión intraparticular de Weber Morris sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), pH = 2, dosis = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L	90
Figura 34. Preparación del biosorbente	128
Figura 35. Caracterización del biosorbente	129
Figura 36. Experimentos de biosorción de Cr (VI)	130

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variables de la investigación.....	16
Tabla 2. Características y su procedencia de las aguas residuales	20
Tabla 3. Efectos de cromo en la salud	24
Tabla 4. Métodos de filtración por membrana	28
Tabla 5. Adsorbentes para la remoción de metales pesados.....	33
Tabla 6. Factores que influyen el proceso de biosorción	37
Tabla 7. Producción regional de cacao en grano, 2015–2022 (toneladas)	39
Tabla 8. Cantidad de soluciones utilizados en el estudio	51
Tabla 9. Niveles de los factores para el análisis de la biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao	55
Tabla 10. Diseño factorial del proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao	56
Tabla 11. Ecuaciones de las isothermas de adsorción	59
Tabla 12. Ecuaciones cinéticas de adsorción.....	60
Tabla 13. Datos experimentales de precisión	67
Tabla 14. Resultados de la capacidad de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao	68
Tabla 15. Análisis de varianza (ANOVA)	70
Tabla 16. Notación de medias de la capacidad de adsorción en un diseño factorial 3^3	78
Tabla 17. Condiciones óptimas del proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao	82
Tabla 18. Comparaciones en parejas de Tukey para el factor pH	82
Tabla 19. Comparaciones en parejas de Tukey para el factor dosis del biosorbente	83
Tabla 20. Comparaciones en parejas de Tukey para el factor concentración inicial de Cr (VI)	83
Tabla 21. Parámetros de las isothermas del proceso de adsorción de Cr (VI)	85
Tabla 22. Capacidad máxima de biosorción de Cr (VI) de diversos biosorbentes.....	87
Tabla 23. Parámetros cinéticos del proceso de biosorción de Cr (VI)	90

INTRODUCCIÓN

Con el crecimiento de la población y la industrialización, el recurso agua se encuentra en constante amenaza, ya que existen industrias que utilizan el agua como recurso principal en sus procesos productivos para posteriormente eliminar sus aguas residuales a los cuerpos de agua con un deficiente o nulo tratamiento (Quitian, 2021). Estas aguas residuales contienen diversos contaminantes, incluido los metales pesados (Long et al., 2022). La presencia de este contaminante en el agua, alimentos y el aire es uno de los principales problemas actuales en el mundo y especialmente en el Perú; su alto grado de toxicidad y persistencia provocan efectos negativos en el ambiente y en la salud humana (Murga & González, 2020; Tejada et al., 2020).

El cromo (Cr) es un metal pesado que se encuentra en aguas residuales en forma trivalente (III) y hexavalente (VI) (Quitian, 2021). La forma VI es más tóxica que la forma III, debido a su alta solubilidad y movilidad en los sistemas biológicos (Mishra et al., 2020), mientras que la forma III generalmente no es dañina porque se considera un micronutriente en humanos, siendo necesario para el metabolismo de los azúcares y los lípidos (Oliveira, 2012). El Cr (VI) es utilizado en industrias de fabricación de telas, acabado metálico, metalurgia, galvanoplastia de cromo, fabricación de vidrio, conservación de madera, fabricación de tintes y curtiembre (Wang et al., 2023). La exposición a este metal en humanos puede provocar efectos respiratorios, gastrointestinales, inmunológicos, hematológicos, reproductivos, dérmicos, oculares, genéticos y cancerígenos (Wise et al., 2019).

Actualmente, existen diversos métodos de tratamiento y eliminación de Cr (VI), siendo alguno de ellos la precipitación, óxido reducción (redox), intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana, recuperación por evaporación y adsorción (Pabón et al., 2020); sin embargo, estos métodos tienen altos costos de mantenimiento, requieren alto consumo de energía y generan lodos (Pari, 2020). Por ello, la biosorción que consiste en utilizar biomateriales muertos o residuos agroindustriales para la eliminar el Cr (VI), constituye por una alternativa efectiva, económica y sobre todo ecológica (Miranda, 2019). Generalmente, los residuos agroindustriales contiene compuestos lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) que favorecen la adsorción de iones metálicos (Pérez et al., 2020). En ese sentido, se reportan estudios que destacan diferentes subproductos agrícolas utilizados como biosorbentes, tales como la borra de café (Silva, 2021), cáscara de plátano (Pari, 2020), hojas de eucalipto (Miranda, 2019), jacinto de agua (Tejada et al., 2020) y la hoja de gliricidia (Suganya et al., 2019).

En el Perú, la región Junín es una de las regiones con mayor participación en la producción de cacao, superada solo por San Martín, por lo que la generación de residuos es directamente proporcional a la producción de cacao en grano (MIDAGRI, 2022). Este residuo se denomina “pericarpio del cacao” que deriva del proceso de obtención de los granos de cacao, el cual se deposita en cúmulos para su descomposición y posterior uso como abono orgánico (Sanchez, 2018; Vásquez et al., 2019). El pericarpio de cacao posee considerable contenido de celulosa, hemicelulosa, lignina y cenizas que favorecerían la adsorción de iones de Cr (VI) (Sánchez, 2016; Pérez et al., 2020).

En ese contexto, el objetivo de esta investigación fue evaluar la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando el pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*), para lo cual se determinó las mejores condiciones del pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) para la remoción de Cr (VI).

El desarrollo de la presente investigación consta de cuatro capítulos, las cuales se detallan a continuación:

En el capítulo I se describe el problema de investigación, objetivos, definición y operacionalización de variables, hipótesis y justificación del presente trabajo.

En el capítulo II se muestra el marco teórico, donde se presentan los antecedentes, las bases teóricas y la definición de términos.

En el capítulo III se explica la metodología y técnicas de investigación, donde se menciona los procedimientos, técnicas, instrumentos de recolección y análisis de datos empleados en la investigación.

En el capítulo IV se presentan los resultados de la caracterización del biosorbente, análisis de la influencia de factores y estudio de la isoterma y cinética. Asimismo, se realiza la discusión de los resultados y la contrastación de hipótesis.

Por último, se menciona las conclusiones y las recomendaciones de la investigación.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Fundamentación del problema

Debido a su amplio uso en diversas industrias (textil y curtiembre), se descargan grandes cantidades de cromo (Paredes & Valle, 2020; Tejada et al., 2020). La mayor parte de este metal se descarga a las fuentes de agua como el Cr (III) y el Cr (VI), pero este último es más toxico incluso en concentraciones bajas debido a su alta movilidad (Mishra et al., 2020). La toxicidad de Cr (VI) está ligada con su facilidad de difusión a través de las vías de exposición (oral, respiratoria, ocular y dérmica) (Molina et al., 2010; Perales, 2019). Por tanto, es necesario eliminar o reducir la concentración de Cr (VI) en las aguas residuales a nivel permisible antes de verterlas al ambiente.

Se han utilizado diversas técnicas de tratamiento físico y químico, incluida la adsorción, para eliminar el Cr (VI) (Miranda, 2019). En la adsorción, la selección del adsorbente es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta para la eliminación eficiente de los iones de Cr (VI) (Pabón et al., 2020). El carbón activado es uno de los adsorbentes más utilizados en la actualidad debido a su enorme área superficial (500 – 1500 m²/g) (Qasem et al., 2021), siendo una de sus desventajas el alto costo de preparación (León, 2012). Por este motivo, la biosorción es un proceso alternativo, en el que se utilizan residuos agrícolas e industriales que, por su menor costo de preparación y mayor disponibilidad, hacen de la biosorción una técnica muy eficaz, económica y respetuosa con el ambiente (Pinazo, 2015).

Junín es una de las regiones del Perú con mayor producción cacao, sin embargo, no se tiene un manejo adecuado de los residuos generados (MIDAGRI, 2022). El pericarpio o comúnmente llamado cáscara corresponde al 90 % del fruto y es el principal residuo del proceso de transformación del cacao (Heredia, 2015). Es por ello que en esta investigación se utilizó la biomasa del pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*) para evaluar su capacidad de adsorción de Cr (VI) de soluciones acuosas, contribuyendo así a la economía circular.

1.2. Formulación de problema

1.2.1. Problema general

¿Cuál será la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*)?

1.2.2. Problemas específicos

- ¿Cuáles son las características fisicoquímicas de la biomasa del pericarpio de cacao?
- ¿Cuál será la influencia de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI)?
- ¿Cuáles serán los modelos matemáticos que mejor describen los equilibrios y la cinética de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao?

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Evaluar la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*).

1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar física y químicamente la biomasa del pericarpio de cacao.
- Analizar la influencia de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).
- Establecer los modelos matemáticos que mejor describen los equilibrios y la cinética de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao.

1.4. Definición y operacionalización de variables

Tabla 1

Variables de la investigación

VARIABLES	DEFINICIÓN CONCEPTUAL	INDICADORES	UNIDAD DE MEDIDA
Independiente:			
Potencial de hidrógeno (pH)	Grado de acidez o basicidad de una solución acuosa (Pineda et al., 2020).	2, 4 y 6	Escala de pH 0 - 14
Dosis de biosorbente	Cantidad de material proveniente de residuos agroindustriales (Adewuyi, 2020).	0.5, 1 y 2	g/L
Concentración inicial de Cr (VI)	Cantidad de iones de Cr (VI) en una solución acuosa (Wise et al., 2019).	25, 50 y 100	mg/L
Dependiente:			
Capacidad de adsorción (q_e)	Cantidad de iones metálicos que puede retenerse en la superficie del biosorbente por unidad de masa o volumen (Pari, 2020).	Concentración de Cr (VI) adsorbido por la biomasa	mg/g

1.5. Hipótesis

1.5.1. Hipótesis general

El pericarpio de cacao (*Theobroma cacao*) tiene la capacidad de adsorber Cr (VI) de soluciones acuosas.

1.5.2. Hipótesis específicas

- La caracterización indica la presencia de grupos funcionales (celulosa, lignina y hemicelulosa) en la superficie del pericarpio de cacao.
- El pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) influyen significativamente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).
- Los modelos matemáticos que mejor describen el equilibrio y cinética de biosorción de Cr (VI) es Langmuir y pseudo segundo orden respectivamente.

1.6. Justificación

La presente investigación, se ajustó a la línea de investigación de la Universidad Nacional Intercultural de la Selva Central Juan Santos Atahualpa en calidad ambiental específicamente en Técnicas de tratamiento, control y mitigación de la contaminación ambiental, ya que se plantea una alternativa tecnológica de remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando un residuo agroindustrial de bajo costo y de mayor disponibilidad en el ambiente.

Por otro lado, está directamente relacionado con la salud pública, ya que contribuiría a la disminución de enfermedades que afectan a los habitantes, debido al uso y consumo de aguas con altas concentraciones de Cr (VI), que es un agente oxidante altamente soluble, móvil, tóxico y cancerígeno capaz de ser absorbido por la piel (Apaza & Toribio, 2019; Perales, 2019).

Además, si no se dispone adecuadamente el pericarpio de cacao genera problemas ambientales como la acidez del agua, así como la generación de malos olores, plagas y enfermedades que afectan no solo la salud, sino también la economía de los productores de cacao (INIA, 2019).

Los resultados de esta investigación contribuirán a un mejor conocimiento de aplicación de métodos alternativos y generación de tecnologías, como la elaboración de filtros mediante los biomateriales muertos o residuos agroindustriales para la remoción de metales pesados, incluido el Cr (VI), lo que contribuiría a la economía circular y al desarrollo tecnológico en la región Junín y el Perú.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

Miranda (2019) en su investigación “Biosorption of chromium Cr (VI) from aqueous solutions by the residual biomass of eucalyptus leaves (*Globulus labill*)”, tuvo por objetivo evaluar la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando la biomasa residual de hojas de eucalipto (*Globulus labill*). Para ello, preparó el material biosorbente con activación ácida para su modificación químico molecular e identificó los grupos funcionales mediante el análisis FTIR. Asimismo, determinó la capacidad de biosorción en un proceso discontinuo batch a pH = 3, dosis de biosorbente = 3 g/L, velocidad de agitación = 200 rpm, tiempo de contacto = 30 minutos y temperatura = 25 °C; obteniendo una remoción de 90.88 %.

Suganya et al. (2019) en su investigación titulado “Biosorption potential of *Gliricidia sepium* leaf powder to sequester hexavalent chromium from synthetic aqueous solution” realizado en India, tuvieron como objetivo evaluar el potencial de biosorción del polvo de hoja de *Gliricidia sepium* (GSL) para la eliminación de Cr (VI) de soluciones acuosas sintéticas. Para ello evaluaron los efectos del pH, tiempo de contacto, dosis del biosorbente, concentración inicial de Cr (VI) y la velocidad de agitación mediante experimentos por lotes. Asimismo, la caracterización del biosorbente lo realizaron mediante el estudio de porosimetría de intrusión de mercurio, SEM, EDX y FTIR. De igual modo, determinaron los parámetros óptimos, siendo el pH = 2, tiempo de contacto = 120 min, dosis de biosorbente 0.30 g/L, velocidad de agitación = 100 rpm y concentración inicial de Cr (VI) = 50 mg/L, obteniendo una eliminación máxima de 90 % de Cr (VI).

Pari (2020) en su tesis de maestría “Biosorción de Cr (VI) en soluciones acuosas utilizando biomasa de cáscara de plátano (*Musa acuminata colla*)”, tuvo por objetivo evaluar la adsorción de Cr (VI) de soluciones acuosas mediante la biomasa de cáscara de plátano (*Musa acuminata colla*). Para lo cual caracterizó el material biosorbente mediante FTIR, detectando la presencia de grupos hidroxilo y carboxilo. De igual modo, determinó los parámetros óptimos utilizando el diseño central compuesto en un proceso batch,

siendo el pH = 1.88, dosis de biomasa = 1.20 g/L y tiempo de contacto = 73.64 minutos; obteniendo una remoción de 99.40 %. Asimismo, el modelo de cinética y la isoterma que mejor se ajustó a sus datos experimentales fueron pseudo segundo orden y Langmuir respectivamente.

Tejada et al. (2020) en su investigación titulada “Adsorption of chrome (VI) and mercury (II) in solution using hyacinth (*Eichhornia crassipes*)” realizado en Cartagena, Colombia, tuvieron por objetivo evaluar el comportamiento del jacinto acuático como adsorbente de Cr (VI) y mercurio (II) en una solución preparada sintéticamente. El biosorbente lo caracterizaron mediante análisis elementales para comprobar la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina; luego identificaron los grupos funcionales mediante FTIR, y obtuvieron una remoción de 73.40 % y 79.30 % de Cr (VI) y Hg (II) respectivamente. Sus datos experimentales se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich.

Silva (2021) en su tesis de pregrado “Capacidad de biosorción de Cr (VI) en medio acuoso usando la borra de café”, tuvo por objetivo determinar la remoción de Cr (VI) en medio acuoso usando la borra de café. Para ello empleó un diseño experimental tipo factorial de 3^2 con tres repeticiones, siendo los factores: tiempo de contacto (30 y 90 minutos), concentración de metal (10 y 50 mg/L) y N° de tamiz (10 y 100). Asimismo, la capacidad de biosorción determinó a condiciones de pH ácido, N° de tamiz = 10, dosis de biosorbente = 1 g, concentración de Cr (VI) = 50 mg/L, agitación constante y tiempo de contacto = 30 minutos; obteniendo una remoción de 97.79 %.

Pant et al. (2022) en su investigación titulado “Efficient biosorption of hexavalent chromium from water by modified arecanut leaf sheath” realizado en Nepal, tuvieron por objetivo la biosorción de Cr (VI) de una solución acuosa mediante la vaina de la hoja de nuez de areca modificada químicamente (CALS) como biosorbente novedoso. La caracterización del adsorbente lo realizaron mediante FTIR, SEM, EDX. Asimismo, determinaron la capacidad de remoción a pH = 2, tiempo de contacto = 150 minutos, logrando remover 109.89 miligramos de Cr (VI) por gramo del biosorbente.

2.2. Bases teóricas

2.2.1. Aguas residuales

Las aguas residuales, también conocidas como aguas servidas o efluentes, se han definido de diferentes maneras, por lo que no existe una definición única y universalmente aceptada para este término. Según OEFA (2014) las aguas residuales se definen como aguas cuyas características originales han sido modificadas por actividades humanas y que, por su calidad, requieren un tratamiento previo antes de ser reutilizadas y/o vertidas a un cuerpo natural de agua o descargadas al sistema de alcantarillado.

Las aguas residuales según su origen se clasifican en industriales, domésticas y municipales (OEFA, 2014). En la tabla 2, se aprecia las características y procedencia de las aguas residuales según Sierra (2016).

Tabla 2

Características y su procedencia de las aguas residuales

Característica	Procedencia
Color	ARD, ARI, degradación natural de la materia orgánica
Olor	ARD, ARI
Sólidos	ARD, ARI, erosión, infiltración
Temperatura	ARD, ARI
Carbohidratos	ARD, ARI, ARC
Grasas y aceites	ARD, ARI, ARC
Pesticidas	Residuos agrícolas
Fenoles	ARI
Proteínas	ARD, ARI
Detergentes	ARD, ARI
Metales pesados	ARI
Fósforo	ARD, pesticidas
Nitrógeno	ARD, ARI
H ₂ S, Metano	Descomposición de materia orgánica

Nota. ARD: Aguas residuales domésticas, ARC: Aguas residuales comerciales, ARI: Aguas residuales industriales. Adaptado de Sierra (2016).

El principal desafío que enfrenta el Perú es la emergencia hídrica, ligada a la contaminación de las fuentes hídricas y al estrés hídrico acentuado por el cambio

climático, es por ello que las políticas gubernamentales proponen una gestión eficiente de los recursos hídricos y de las aguas residuales; lo que reducirá la demanda del agua y mantendrá su calidad (DAR, 2016). Este tipo de medidas contribuyen al cumplimiento del sexto objetivo del desarrollo sostenible, que plantea una misión ambiciosa de garantizar la disponibilidad y la gestión sostenible del agua y el saneamiento para todos, considerando los siguientes principios: (i) separar el agua potable de las aguas residuales, (ii) facilitar el acceso al agua potable y tratarla para eliminar contaminantes químicos y biológicos, (iii) proteger y restaurar los ecosistemas de agua dulce y (iv) salvaguardar el acceso al agua y el derecho al uso del agua (Naciones Unidas, 2018).

2.2.2. Contaminación del agua por metales pesados

La presencia de metales pesados en el agua, los alimentos y el aire es uno de los principales problemas actuales en el mundo y especialmente en el Perú, el alto grado de toxicidad de estos elementos químicos provoca efectos en la salud humana (Murga & González, 2020), también genera daños irreversibles en la flora y fauna, así como en el ambiente en general, lo que, a su vez, produce importantes impactos negativos ambientales, sociales y económicos (Correa, 2021).

Actualmente, este problema representa un peligro para la salud de los seres vivos y el ambiente, ya que la alta concentración de estos elementos pone en peligro la biota por la acumulación y biomagnificación en sus órganos y tejidos (Flores et al., 2018). Si bien los avances de la ciencia han mejorado la economía de las poblaciones, también ha generado mayores vertimientos de efluentes con contenido de metales pesados a los cuerpos de agua (Correa, 2021).

Los metales pesados son tóxicos ambientales muy peligrosos, sus características más comunes son: persistencia, bioacumulación, biotransformación y alta toxicidad, lo que los hace estar presentes en los ecosistemas por largos periodos, siendo difícil su degradación natural, además tienen una densidad atómica entre 4 y 7 g/cm³, que son potencialmente tóxicos, incluso en bajas concentraciones, pueden resultar perjudiciales para los seres vivos (Rodríguez, 2017). Estos elementos son generalmente utilizados en procesos industriales, tales como el cromo, cadmio, zinc, mercurio, arsénico, plomo, cobalto y otros (Duany et al., 2022).

Como consecuencia del consumo de agua o alimentos contaminados con metales pesados, se produce la acumulación e interacción de los iones metálicos con las células de los organismos vivos y se producen enfermedades cancerosas, mutagénicas, renales, respiratorias, nerviosas, sanguíneas y cardiovasculares (Quitian, 2021).

2.2.3. Cromo

El cromo es un elemento químico metálico del grupo VIB y período 4 de la tabla periódica, número atómico = 24, masa atómica = 51.99 g/mol, densidad = 7.14 g/mL, punto de fusión = 1900 °C, color gris claro cristalino y tonalidad brillante (Quitian, 2021).

El cromo se encuentra en los estados de valencia de Cr (III) a Cr (VI), pero solo el cromo trivalente (Cr III) y el hexavalente (Cr VI) se encuentran involucrados en la toxicología, salud pública y salud ambiental; esto se debe a que los procesos industriales que utilizan Cr no cuentan con un tratamiento ideal para la disposición de sus efluentes, por lo que se encuentran biodisponibles para los organismos vivos que viven cerca o dentro de los cuerpos de agua (Quitian, 2021).

2.2.3.1. Aplicaciones industriales del cromo

Curtiembre

La industria de las curtiembres constituye una de las principales fuentes de emisión de cromo como contaminante, consumiendo cerca del 32% del cromo total mundial, que al ser vertido al ambiente suele acumularse en los sedimentos o transformarse en el ambiente (Silva, 2021).

Se denomina curtiembre al proceso de someter las pieles de animales, especialmente vacunos y caprinos, a una serie de tratamientos con diversas sustancias llamadas curtientes y otras diversas operaciones, destinadas a producir modificaciones químicas y físicas en las pieles, con el fin de convertirlas en material duradero, casi imputrescible, apenas permeable al agua y a la vez suave, elástico y flexible, el producto final es el cuero o la piel curtida (Concha & García, 2017).

El curtido es uno de los procesos, donde las pieles reaccionan con productos químicos (Cr) para estabilizar su composición orgánica, de esta manera evitar su descomposición y putrefacción (Miranda, 2017).

Cromado

El uso más común del Cr fuera de su aporte en aleaciones, es como elemento principal en un proceso electroquímico llamado cromado, en el que este material se fija a distintas superficies que van desde metales hasta plásticos, para mejorarles su apariencia y otorgarles mayor resistencia y durabilidad (Silva, 2021).

Según Sarmiento et al. (2008) el proceso de cromado se divide industrialmente, por un lado, en cromo decorativo, que consiste en mejorar el aspecto de la pieza acabada y darle cierto grado de protección sobre los agentes atmosféricos, por otra parte, en cromado duro que consiste en aplicar el metal para tener mayor resistencia al desgaste, dureza y defensa contra la corrosión y oxidación de los materiales.

Asimismo, según Nordberg et al. (2001) el Cr (VI) puede ser utilizado en diversos procesos industriales tales como: pinturas y tintes, pigmentos inorgánicos, conservación de madera, fabricación de anticorrosivos y fabricación de vidrios y esmaltes de color.

2.2.3.2. Efectos en la salud

El Cr (VI) es más tóxico que el Cr (III), debido a su alta solubilidad y movilidad en sistemas biológicos (Mishra et al., 2020), mientras que el cromo trivalente generalmente no es dañino, ya que se considera un micronutriente en humanos, siendo necesario para el metabolismo de los azúcares y los lípidos (Oliveira, 2012).

En la tabla 3, se aprecia los principales efectos del Cr (VI) sobre la salud y bienestar del ser humano según Wise et al. (2019) y Nordberg et al. (2001), que incluyen efectos respiratorios, gastrointestinales, inmunológicos y hematológicos, reproductivos, dérmicos, oculares, genéticos y cancerígenos.

Tabla 3*Efectos de cromo en la salud*

Efectos	Descripción
Respiratorios	Tras la exposición por inhalación a compuestos de Cr (VI), el tracto respiratorio es el principal objetivo, siendo los trabajadores de las industrias de producción de cromato y dicromato, soldadura de acero inoxidable, cromado, producción de ferrocromo y extracción de cromita los más afectados. Los efectos más comunes en los trabajadores son bronquitis, rinorrea crónica, disminución de la función pulmonar, epistaxis, complicaciones nasales (picazón, dolor, atrofia de la mucosa nasal, perforaciones y ulceración del tabique nasal), neumoconiosis y neumonía.
Gastrointestinales	La exposición oral aguda de seres humanos a Cr (VI) en dosis letales o casi letales ha producido efectos gastrointestinales (GI) adversos. Estos efectos incluyen vómitos, ulceración gastrointestinal, hemorragia, necrosis, dolor abdominal y diarrea sanguinolenta.
Inmunológicos y hematológicos	Los compuestos de Cr (VI) pueden causar sensibilización alérgica en algunas personas y la dermatitis alérgica inducida por cromo existente aumenta la sensibilización alérgica. Esta sensibilización al cromo se considera el principal efecto inmunológico. Por lo general, la sensibilización se manifiesta como resultado de dermatitis por exposición dérmica; sin embargo, en algunos casos se ha presentado el asma.
Reproductivos	La exposición al Cr (VI) causan efectos reproductivos adversos, en los varones causa un aumento significativo en el número de espermatozoides morfológicamente anormales, disminuciones en el recuento y la motilidad de los espermatozoides, mientras que en las mujeres causa una mayor incidencia de complicaciones durante el embarazo y el parto (toxicosis, hemorragia posnatal y bajo peso al nacer).
Dérmicos	Los efectos dérmicos por la exposición a altos niveles de compuestos de cromo son quemaduras, úlceras, irritación, dermatitis alérgica, atrofia de la laringe, irritación/ulceración de las estructuras de la boca y la mucosa bucal, faringitis, amigdalitis, gingivitis, inflamación de las estructuras orales y periodontitis.
Oculares	El contacto directo de los ojos a compuestos de Cr (VI) causan ampollas, secreción y congestión de la conjuntiva, cicatriz corneal y quemaduras (trabajadores de producción de cromato por exposiciones accidentales a salpicaduras).

Genéticos	El Cr (VI) induce roturas de la cadena de ADN, aumento del intercambio de cromátidas hermanas, aberraciones cromosómicas, síntesis de ADN no programada, entrecruzamientos de proteínas de ADN e inestabilidad genómica.
Cancerígeno	La exposición ocupacional al Cr (VI) está asociada con un mayor riesgo de cánceres del sistema respiratorio (nasal y broncogénico). Asimismo, los trabajadores de industrias que utilizan el cromo en sus procesos productivos tienen tasas elevadas de cáncer de pulmón.

Nota. Adaptado de Nordberg et al. (2001) y Wise et al. (2019).

2.2.3.3. Efectos ambientales

Las fuentes ambientales de cromo son el aire, los alimentos, el suelo y el agua, donde el pH y los estados oxidativos del medio ambiente (suelo y agua) influyen en gran medida en qué especie de Cr predominará en el ambiente (Wise et al., 2019). El cromo puede ingresar a las aguas naturales a través de la erosión de rocas que contienen cromo, descargas directas de operaciones industriales, lixiviación del suelo, etc. (Miranda, 2017). La solubilidad acuosa del Cr (III) depende del pH del agua, donde a pH neutro o básico el Cr (III) precipitará y, por el contrario, a pH ácido tenderá a disolverse; por otro lado, las formas de cromato y dicromato de Cr (VI) son extremadamente solubles en todas las condiciones de pH (Oliveira, 2012).

2.2.3.4. Normativa nacional sobre el cromo

En el Perú, se han establecido normas para el Cr (VI) que permiten evaluar la cantidad máxima que deben contener los efluentes industriales, siendo las siguientes:

El Decreto Supremo N° 004–2017–MINAM que aprueba los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua, establece una concentración máxima de 0.05 mg/L de Cr (VI).

El Decreto Supremo N° 010–2019–VIVIENDA que aprueba el Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario, establece una concentración máxima de 0.5 y 10 mg/L para Cr (VI) y cromo total respectivamente.

El Decreto supremo N° 037–2008–PCM que aprueba los Límites Máximos Permisibles de Efluentes Líquidos para Subsector Hidrocarburos, establece concentraciones en cualquier momento de 0.1 y 0.5 mg/L para Cr (VI) y cromo total respectivamente.

El Decreto supremo N° 010–2010–MINAM que aprueba los Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de actividades Minero–metalúrgicas, establece una concentración en cualquier momento de 0.1 mg/L y una concentración promedio anual de 0.08 mg/L para Cr (VI).

El Decreto Supremo N° 003–2002–PRODUCE que aprueba los Valores Referenciales de Efluentes para Alcantarillado y Aguas Superficiales de las Actividades Industriales en curso de los Subsectores Curtiembre y Papel, establece una concentración máxima de 0.5 y 5 mg/L para Cr (VI) y cromo total respectivamente.

2.2.4. Métodos fisicoquímicos del tratamiento de metales pesados

Si bien los contaminantes generados y vertidos a los afluentes pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos, esto no significa que puedan ser tratados de la misma manera, ya que para los contaminantes orgánicos se han desarrollado diferentes tratamientos físicos, químicos y biológicos (Pabón et al., 2020). Estos métodos de tratamiento no son los más indicados cuando se trata de contaminantes inorgánicos, como los metales pesados, esto se debe a que tienen otras cualidades, como la solubilidad y su capacidad para formar complejos, por lo que degradar o remover estos metales es de mayor preocupación (Carolin et al., 2017). Para el tratamiento de metales pesados se tienen los siguientes métodos:

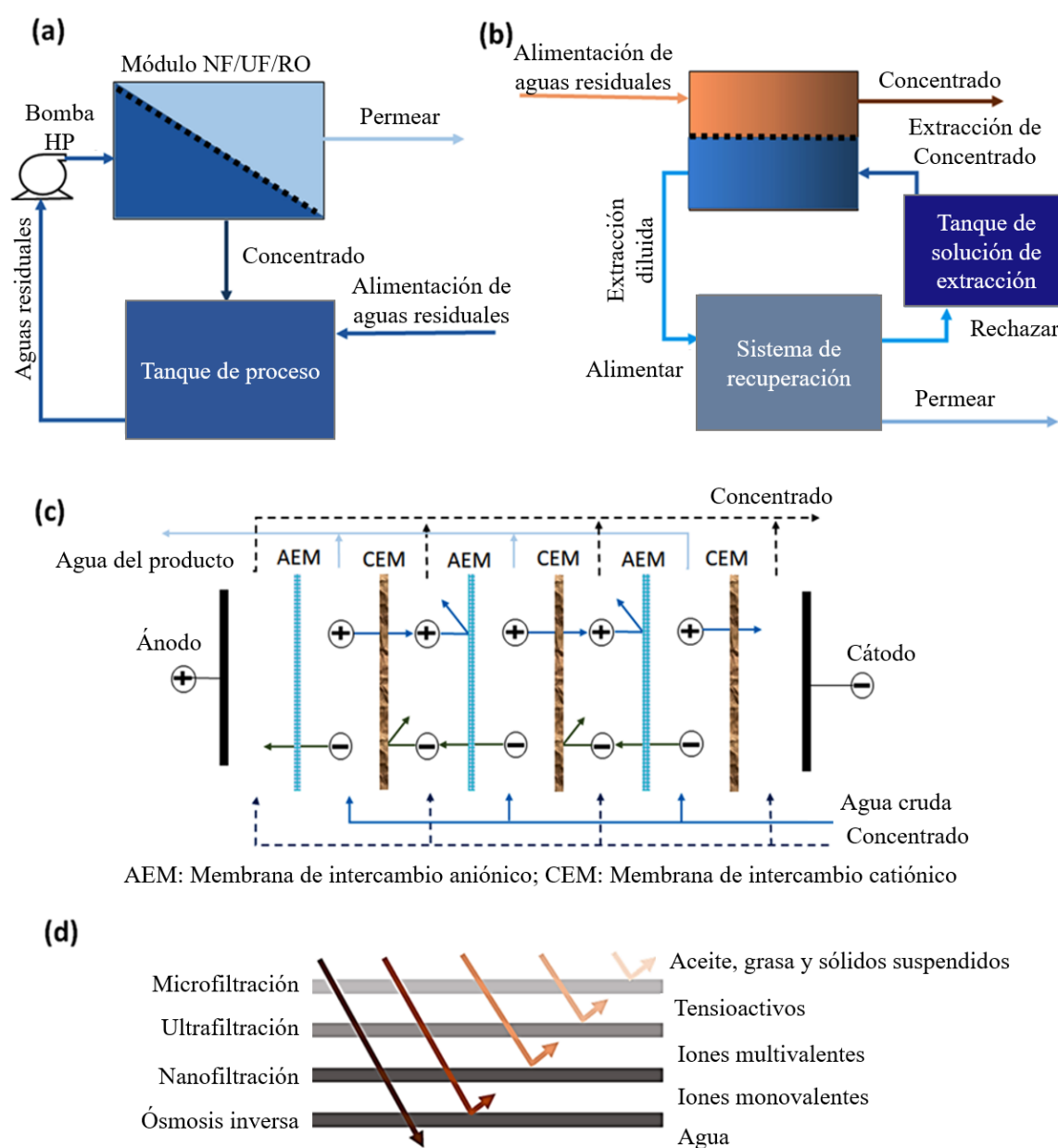
2.2.4.1. Filtración por membrana

A lo largo de los años, los avances tecnológicos en el desarrollo de membranas ha llevado a un mayor uso de membranas para la filtración y extracción de iones de metales pesados de aguas residuales, siendo uno de sus mayores inconvenientes la generación de grandes cantidades de lodos que contienen metales (Pabón et al., 2020). En la Figura 1a–c, se ilustra un esquema

simplificado para diferentes procesos de filtración basados en membranas, mientras que la figura 1d muestra varios contaminantes que pueden separarse mediante diferentes técnicas de membrana. Además, en la tabla 4, se aprecia los métodos de filtración por membrana y su descripción según Qasem et al. (2021).

Figura 1

Esquemas del proceso de filtración por membranas



Nota. (a) método de nanofiltración, ultrafiltración u ósmosis inversa, (b) proceso de ósmosis directa, (c) método de electrodiálisis en el que tienen lugar membranas con carga positiva y negativa alternativas, y (d) las capacidades de separación de diferentes membranas frente a diferentes contaminantes. Obtenido de Qasem et al. (2021).

Tabla 4*Métodos de filtración por membrana*

Método	Descripción
Microfiltración	Se emplea una membrana microporosa para eliminar partículas del tamaño de una micra (μm), tales como bacterias, virus, protozoos y contaminantes de una solución. El proceso de microfiltración también es un proceso de membrana impulsado por baja presión, cuyos poros de membrana están en el rango de 0.10 a 10 μm .
Ultrafiltración	Se utiliza a una presión operativa transmembrana baja, debido a que los poros de la membrana de ultrafiltración pueden ser más grandes que los iones de metales pesados y los aditivos pueden unirse a los iones de metales para agrandar el tamaño. Por lo tanto, se proponen la ultrafiltración mejorada con micelas (MEUF) y la ultrafiltración mejorada con polímeros (PEUF).
Nanofiltración	Es uno de los métodos de separación por membrana impulsados por presión en los que se retienen los componentes elementales que tienen un peso molecular de 350 a 1000 Da (Dalton). Además, es una de las técnicas de filtración modernas y se usa con frecuencia para diversas aplicaciones. Los poros existentes en las membranas de nanofiltración son más pequeños que los poros de las membrana de ultrafiltración, típicamente alrededor de 1 a 10 nm.
Osmosis inversa	Es un proceso de separación impulsado por presión que emplea una membrana semipermeable con tamaño de poro de 0.50 a 1.50 nm, que permite pasar solamente las moléculas más pequeñas.
Electrodialisis	La electrodialisis se utiliza para separar iones a expensas de la diferencia de potencial eléctrico, donde se utilizan una serie de membranas de intercambio catiónico y membranas de intercambio aniónico, dispuestas alternativamente en paralelo, para separar los solutos iónicos.

Nota. Adaptado de Qasem et al. (2021).

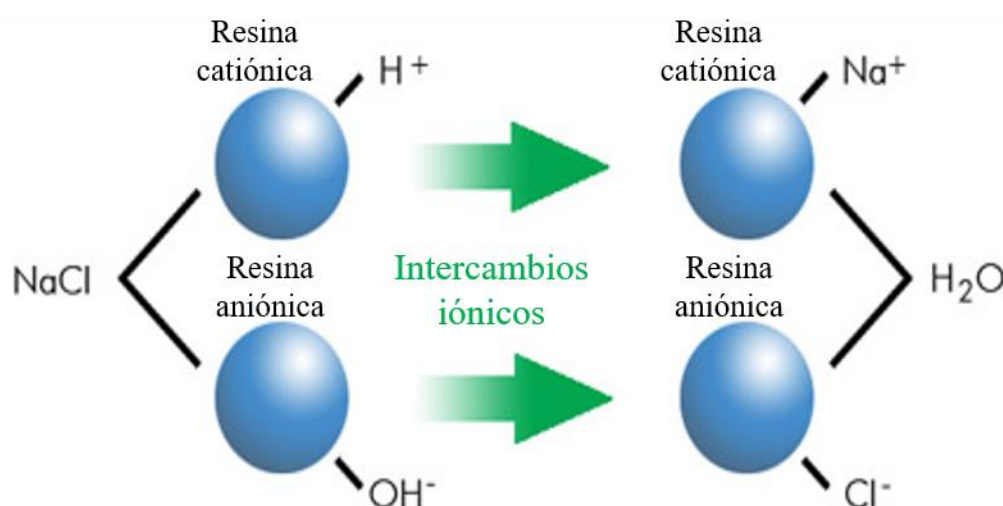
2.2.4.2. Intercambio iónico

El método de intercambio iónico es una reacción química reversible utilizada para reemplazar el ion metálico indeseable por otros inofensivos y respetuosos con el medio ambiente, donde un ion de metal pesado se elimina de una solución de agua residual al unir a una partícula sólida inmóvil como reemplazo del catión de partículas sólidas, como se muestra en la figura 2 (Qasem et al., 2021). El material de las partículas sólidas de intercambio iónico puede ser de origen natural (zeolitas inorgánicas) o producidos sintéticamente (resinas orgánicas) (Pabón et al., 2020). Dicho método puede eliminar algunos o todos los iones de metales pesados de aguas residuales, incluido el Cr (Shrestha et al., 2021).

El proceso de intercambio de iones procede estequiométricamente, es decir, la relación de los iones intercambiados entre las dos fases está estrictamente determinada por sus cargas, donde se puede hacer una distinción clara entre intercambio iónico y adsorción o procesos de extracción líquido-líquido, en la cual las moléculas se transfieren de la fase acuosa a la fase sólida o disolvente orgánico, sin liberar ninguna otra especie a la solución acuosa (Haddad, 2005).

Figura 2

Intercambio iónico



Nota. Obtenido de Pabón et al. (2020).

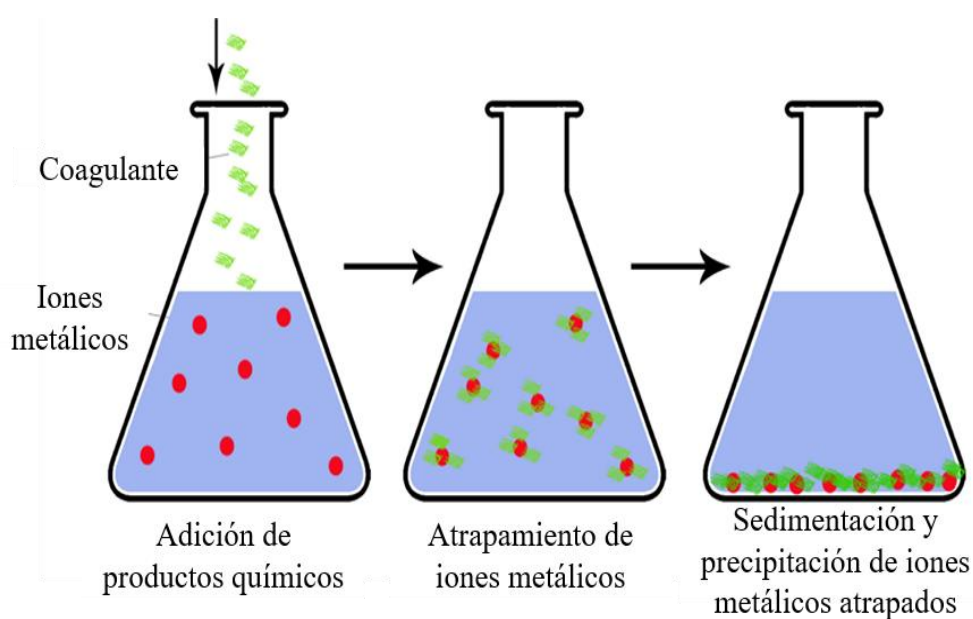
2.2.4.3. Precipitación química

La precipitación química se utiliza para eliminar los componentes iónicos de las aguas residuales mediante la adición de agentes precipitantes, lo que da como resultado una reacción química que convierte el compuesto soluble en una forma insoluble, que posteriormente se utilizan otras técnicas de separación, como la coagulación o la filtración para eliminar los precipitados (Shrestha et al., 2021).

En la figura 3, se aprecia el proceso de precipitación química, donde el agente precipitante se agrega al agua residual y se agita para retener los iones metálicos que se sedimentan y precipitan en el fondo del recipiente.

Figura 3

Esquema del proceso de precipitación química



Nota. Obtenido de Qasem et al. (2021).

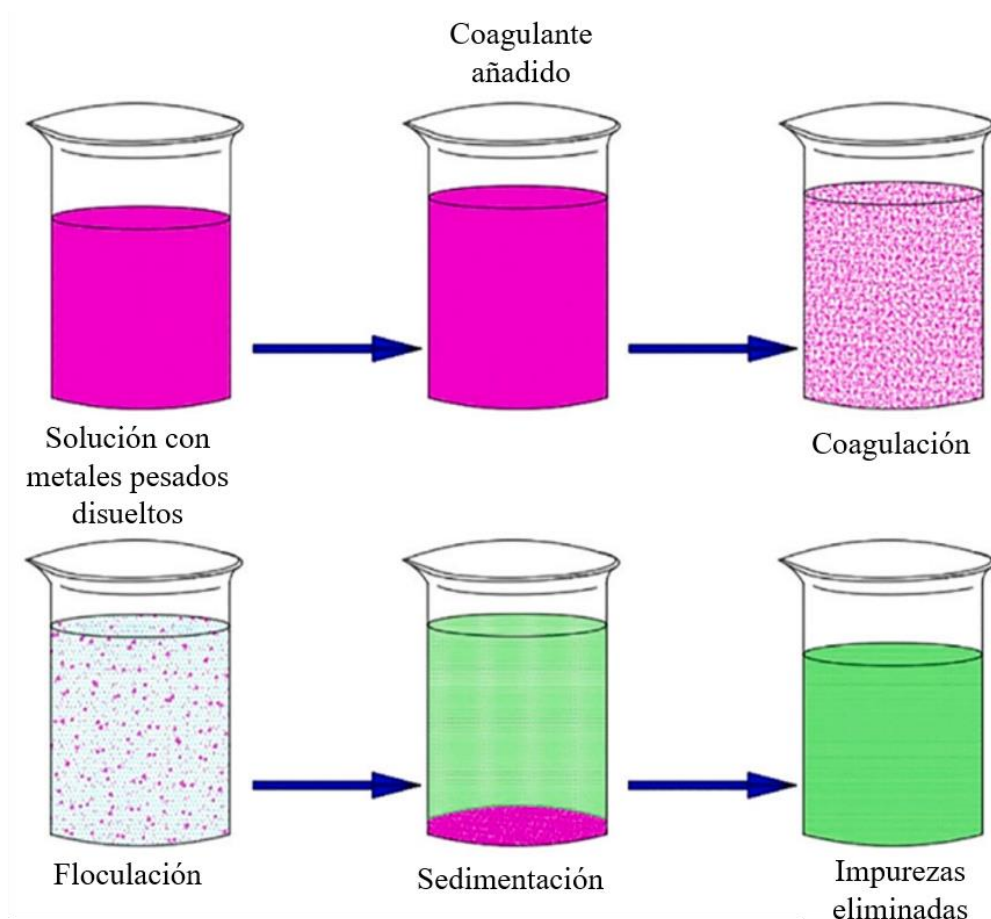
2.2.4.4. Coagulación y floculación

La coagulación es la desestabilización de los coloides al neutralizar las fuerzas que los mantienen separados, mientras que la floculación es la aglomeración de las partículas desestabilizadas (Figura 4) (Pabón et al., 2020).

Los coagulantes tradicionales son el aluminio, sulfato ferroso y el cloruro férrico, que se utilizan para neutralizar las cargas de iones; y los floculantes tradicionales son el cloruro de polialuminio (PAC), el sulfato poliférrico (PFS), la poliacrilamida (PAM) y otros floculantes de macromoléculas (Qasem et al., 2021).

Figura 4

Esquema del proceso de coagulación y floculación



Nota. Obtenido de Shrestha et al. (2021).

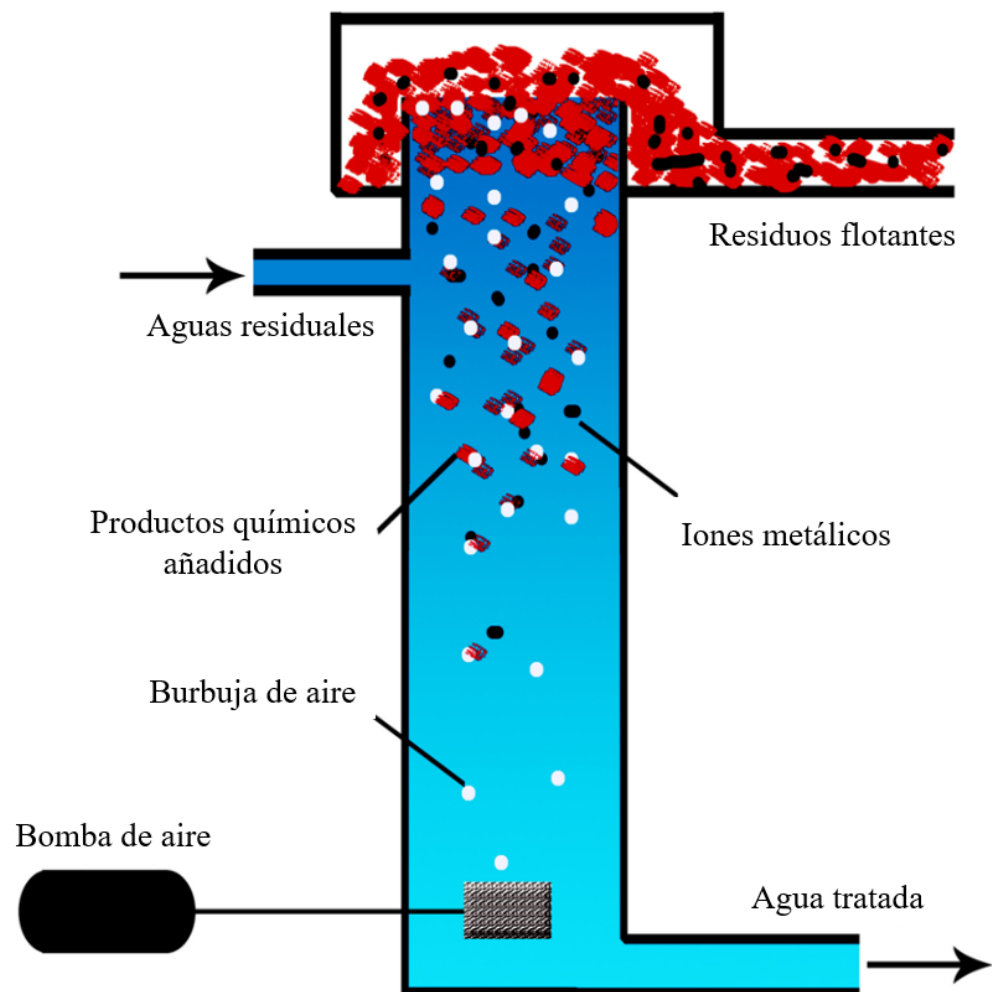
2.2.4.5. Flotación

El proceso de flotación de iones se basa en aumentar la hidrofobicidad de las especies metálicas mediante el uso de tensioactivos o surfactantes; por lo tanto, las especies hidrófobas se eliminan mediante burbujas de aire, donde los surfactantes agregados funcionan como recolectores, mientras que los espumantes controlan los índices de flotación de iones (Pabón et al., 2020).

En la figura 5, se muestra el esquema general del proceso de flotación, donde se alimenta de aire para generar microburbujas que unen los iones metálicos y los surfactantes, desarrollando aglomeraciones de menor densidad, lo que lleva a elevar los flóculos a través de las aguas residuales (Qasem et al., 2021).

Figura 5

Esquema del proceso de flotación



Nota. Obtenido de Qasem et al. (2021).

2.2.4.6. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial y se define como la unión de un determinado compuesto a la superficie de un objeto sólido mediante fuerzas físicas o enlaces químicos, donde el compuesto contaminante se denomina adsorbato, mientras que la superficie sólida se denomina adsorbente (Pabón et al., 2020).

Existen principalmente tres pasos secuenciales involucrados en la adsorción de metales pesados: el transporte de metales pesados desde la solución a la superficie adsorbente, seguido de la adsorción en la superficie de la partícula y, finalmente el transporte dentro de la partícula adsorbente (Pabón et al., 2020).

El mecanismo de adsorción está definido por las propiedades fisicoquímicas del adsorbente, de los metales pesados y de las condiciones de operación (temperatura, cantidad de adsorbente, pH, tiempo de contacto y concentración inicial de iones metálicos) (Qasem et al., 2021). Este método tiene bajos costos operativos, alta capacidad de eliminación y fácil implementación (Quitian, 2021).

En la tabla 5, se aprecia los principales adsorbentes que se utilizan para la remoción de metales pesados.

Tabla 5

Adsorbentes para la remoción de metales pesados

Adsorbentes	Descripción
Carbono	Los adsorbentes nanoporosos a base de carbono, especialmente los carbones activados (AC), los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno (GN), se utilizan ampliamente en las aplicaciones de eliminación de metales pesados debido a su enorme área superficial (500–1500 m ² /g).

Quitosano	El quitosano es un polímero adsorbente natural que tiene afinidad hacia los contaminantes en las aguas residuales porque tiene grupos amino e hidroxilo. A pesar de sus características únicas, adolece de baja resistencia mecánica y poca estabilidad, lo que hace que la regeneración sea ineficiente. Además, es un desafío usar el quitosano en polvo debido a su baja porosidad, área de superficial baja, resistencia a la transferencia de masa y alta cristalinidad. En consecuencia, se han propuesto modificaciones estructurales y químicas para superar estos inconvenientes.
Minerales	Los adsorbentes minerales como la zeolita, sílice y arcilla se consideran buenos candidatos para la purificación del agua con bajos costos operativos. La arcilla tiene una extraordinaria capacidad de intercambio de cationes, hidrofiliidad superficial, alta capacidad de expansión y electronegatividad superficial. Además, el lavado con ácido, el tratamiento térmico y el soporte de pilares aumentan el tamaño de los poros, el volumen de los poros y el área de superficie específica, lo que lleva a un aumento notable en la eficiencia de adsorción.
Magnéticos	Los adsorbentes magnéticos son una matriz de material específico que alberga partículas de hierro (generalmente nanopartículas magnéticas, como Fe_3O_4). El material base podría ser carbono, polímeros, almidón o biomasa. El proceso de adsorción se ve afectado por las características del campo magnético, la carga superficial y la actividad redox.
Biosorbentes	Se utilizan residuos de origen vegetal, cuya superficie tiene presencia de numerosos grupos funcionales (carboxilo, amino, hidroxilo, fosfato, tiol, etc.) que aceleran el proceso de biosorción. Generalmente, la interacción entre los contaminantes y la superficie del biosorbente puede ocurrir a través de interacción electrostática, agregación, microprecipitación, intercambio iónico, reducción u oxidación.

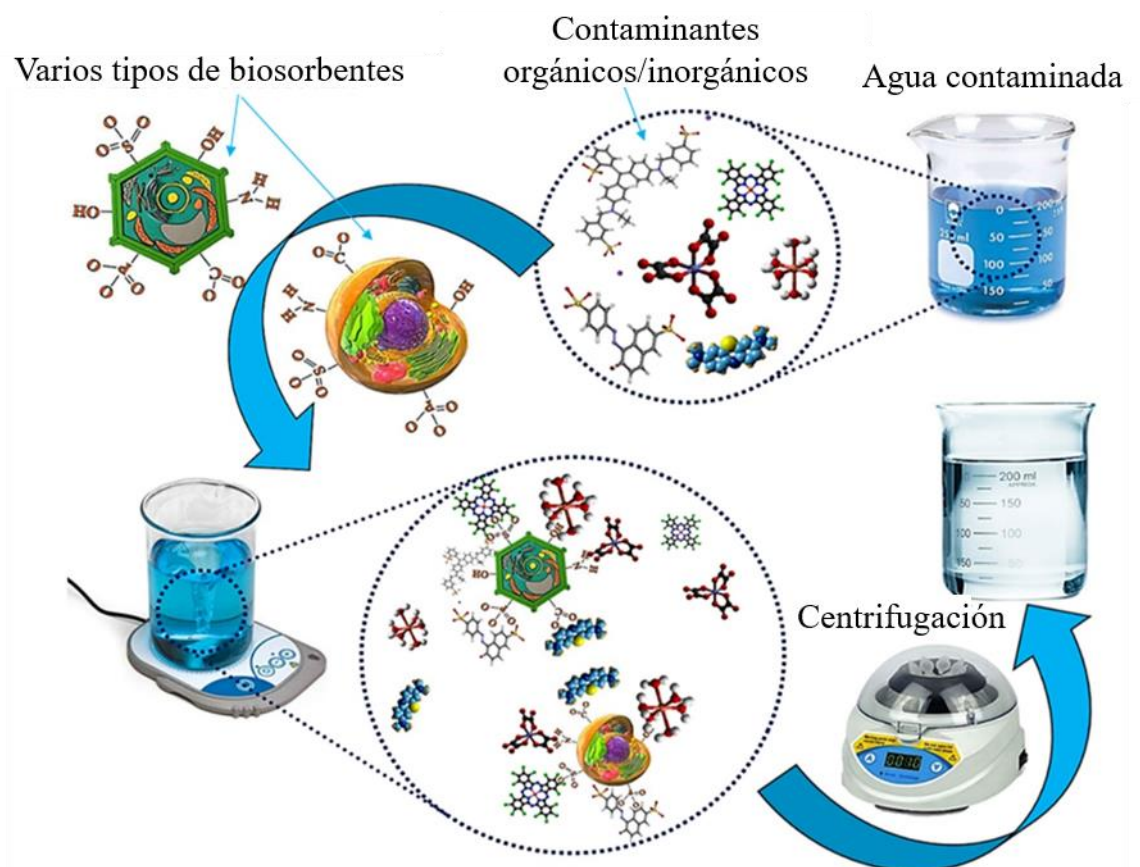
Nota. Adaptado de Pabón et al. (2020) y Qasem et al. (2021).

2.2.5. Biosorción

Es un proceso de adsorción, que es un fenómeno superficial representado por una fase sólida (sorbente) y una fase líquida (disolvente), que tiene elementos disueltos para ser adsorbidos (sorbato) (Ver figura 6) (Pari, 2020). El prefijo "bio" se refiere al hecho de que el adsorbente es de origen biológico, por lo que la mayor parte de la biomasa proviene de fuentes agrícolas y residuos industriales que por su menor coste y mayor disponibilidad, hacen de la biosorción una técnica muy eficaz, económica y respetuosa con el medio ambiente (Pinazo, 2015).

Figura 6

Proceso de la biosorción de metales pesados



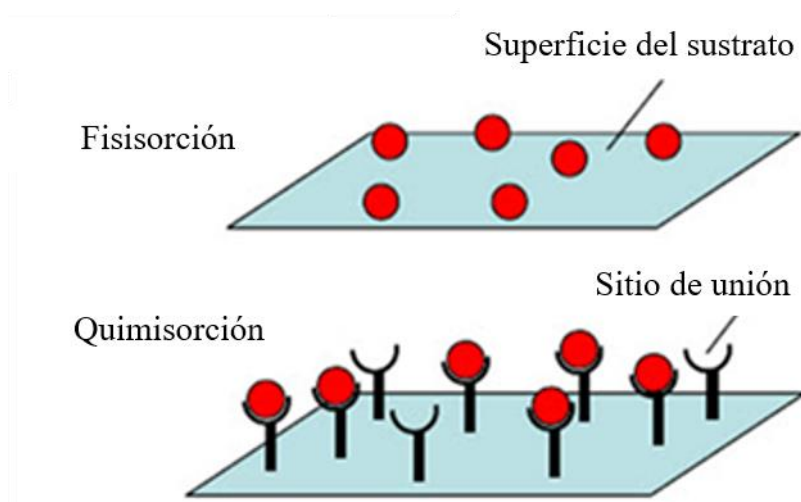
Nota. Obtenido de Ramos (2010).

El elemento principal de un proceso de biosorción es la biomasa. La biomasa es un término muy amplio que incluye células vivas intactas y compuestos derivados de origen biológico con diferentes grados de transformación (residuos, carbón vegetal, etc.) (Torres, 2020). La biomasa se clasifica en pasiva (biomasa muerta) y activa (involucra células vivas), la biomasa muerta se utiliza en la biosorción, donde los contaminantes se unen pasivamente a este tipo de biomasa a través de mecanismos iónicos, químicos o físicos; sin embargo, la biomasa viva se utiliza en la biorremediación, donde el proceso es más complejo porque a los mecanismos pasivos se suma la actividad metabólica de esta biomasa (Salam, 2019).

Durante el proceso adsorción implica diferentes mecanismos de interacción entre la superficie del sorbente y el contaminante, como el intercambio iónico, la formación de complejos y la precipitación, en la cual varios grupos funcionales presentes en las superficies extracelulares de los materiales biológicos son responsables de la biosorción (Ramos, 2010). La interacción del adsorbato y el adsorbente puede ocurrir por fuerzas físicas o químicas, en la fisisorción, las fuerzas de interacción dominantes son las fuerzas de Van der Waals; en cambio, la quimisorción involucra la interacción del adsorbente con el adsorbato por fuerzas químicas (Figura 7) (Kennedy et al., 2018).

Figura 7

Representación de la interacción de fisisorción y quimisorción



Nota. Obtenido de Kennedy et al. (2018).

2.2.5.1. Factores que influyen en el mecanismo de biosorción

En la tabla 6, se observa los factores que influyen en el proceso de biosorción; incluido el pH, dosis del biosorbente, la concentración inicial metal, la temperatura, el tiempo de contacto y velocidad de agitación según Salam (2019).

Tabla 6

Factores que influyen el proceso de biosorción

Factor	Influencia
pH	Es el factor más importante que influye en el proceso de biosorción, ya que contribuye a la precipitación, especiación y disponibilidad de los metales. Además, controla la carga superficial neta de los grupos funcionales en la superficie del biosorbente. A pH alto, la solución desprotona los grupos funcionales, lo que da como resultado una carga superficial negativa, que favorece la biosorción de los iones metálicos cargados positivamente. Por el contrario, un pH bajo protona los grupos funcionales del biosorbente, lo que da como resultado una carga positiva, en consecuencia, favorece la biosorción de iones metálicos cargados negativamente. Un pH ideal se puede determinar a partir del punto de carga cero (pH_{PZC}), este es el pH de la solución en el que la carga superficial del biosorbente es cero. Un pH mayor a pH_{PZC} hace que la carga superficial del biosorbente sea negativa y cuando el pH es menor a pH_{PZC} la carga superficial del biosorbente es positiva.
Dosis del biosorbente	La dosis del biosorbente es otro factor que influye en la eficiencia de biosorción de metales pesados. El aumento de la dosis del biosorbente mejora el porcentaje de remoción, pero reduce la capacidad de adsorción. Una mayor dosis del biosorbente aumenta el área superficial, en consecuencia, aumenta el número de sitios de unión activos, lo que conduce a un mayor porcentaje de remoción de los iones metálicos. Sin embargo, este aumento reduce la capacidad de adsorción, debido a la saturación de los sitios activos.
Concentración inicial del metal	La concentración inicial del metal juega un papel importante, que determina la resistencia a la transferencia de masa de las moléculas entre la solución y el adsorbente. El porcentaje de remoción disminuye a medida que aumenta la concentración inicial del metal. En concentraciones iniciales bajas de metales, los sitios de unión no están saturados, pero en altas concentraciones se saturan. Por otro lado, la capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la concentración inicial del metal hasta alcanzar su máxima capacidad de adsorción, ya que aumenta la fuerza impulsora requerida para transferir los iones a la superficie del biosorbente.

Temperatura	El aumento de la temperatura mejora la adsorción del metal al disminuir la viscosidad de la solución. En consecuencia, aumenta la velocidad de difusión de los iones metálicos a través de la capa límite externa y los poros internos del biosorbente.
Tiempo de contacto	Nos permite conocer el tiempo de equilibrio entre el soluto y el sorbente. Además, el tiempo de contacto necesario para eliminar una cantidad específica de metal depende de las condiciones experimentales; estas condiciones incluyen el tipo de biosorbente (cantidad y calidad de los grupos funcionales), tamaño de partícula, tipo de metales y temperatura de la solución.
Velocidad de agitación	La velocidad de agitación aumenta la transferencia de los iones metálicos del fluido a granel a los sitios de unión, mientras reduce la resistencia de la película superficial y el espesor del biosorbente. En consecuencia, las altas velocidades de agitación permiten un mejor contacto entre los iones metálicos en la solución y los sitios de unión activos, aumentando la eficiencia de eliminación de los iones metálicos. Sin embargo, velocidades de agitación excesivamente altas podrían hacer que la suspensión no sea homogénea, lo que resultaría en reducciones en la eficiencia de eliminación. Por lo tanto, se recomiendan velocidades de agitación moderadas que conducen a una mayor eficiencia de eliminación durante la biosorción de metales.

Nota. Adaptado de Salam (2019).

2.2.6. Biosorbente

Según Adewuyi (2020) los biosorbentes son materiales biológicos que se utilizan para eliminar pasivamente los contaminantes de una solución, los biosorbentes incluyen biomateriales como desechos agrícolas, algas, bacterias y desechos industriales. Los desechos agrícolas se producen en grandes cantidades cada año y, por lo general, su eliminación es un problema, y dar uso a estos materiales de desecho puede ayudar a reducir la carga de desechos y producir productos económicamente valiosos, estos desechos de origen vegetal se componen principalmente de celulosa con presencia de lignina, proteínas, hemicelulosa, azúcares, lípidos y almidón, que sirven como componentes estructurales (Yaashikaa et al., 2021).

2.2.6.1. Cacao

El Cacao (*Theobroma cacao*), ubica sus frutos como el ingrediente fundamental en la producción de chocolates y confites; productos que por sus características nutritivas y organolépticas están entre los más apreciados por la población mundial (López et al., 2020).

Perú es considerado uno de los principales productores y proveedores de cacao orgánico en el mundo. Además, en nuestro país la producción de cacao en grano está en constante crecimiento, alcanzando una tasa promedio anual de 12.6 % con las tres variedades más representativas (trinitario, amazónico extranjero y criollo), siendo San Martín, Junín, Huánuco, Cusco y Ucayali las regiones con mayor producción que representan el 89.1 % de la producción total del país (MIDAGRI, 2022).

En la tabla 7, se muestra la producción anual en toneladas de cacao en grano para las diferentes regiones del Perú, en el que se evidencia el aumento significativo de la producción de cacao año tras año, siendo la región Junín una de las más productoras de cacao con 29.77 toneladas producidas en 2021, casi el doble de lo producido en 2015. Así también, en la tabla 6 se puede observar la producción de enero a marzo de 2021 y 2022, donde la región con mayor producción fue San Martín, seguidamente por Junín.

Tabla 7

Producción regional de cacao en grano, 2015–2022 (toneladas)

Región	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2021^{1/}	2022^{1/}
PERÚ	84814	107922	121825	134676	141775	158944	160222	31940	33177
San Martín	37319	45996	51440	56136	54184	66786	63601	14601	15466
Junín	15334	21400	21801	24755	25560	27536	29774	4057	4653
Huánuco	5292	6491	8912	10392	13403	14395	15958	3705	3974
Cusco	8048	10788	8707	8192	9915	7476	7684	3597	3807
Ucayali	4201	8622	13245	16587	17031	21705	20046	2159	1674
Amazonas	4718	4224	6352	4514	5108	5052	5335	1146	1220
Pasco	1144	1338	1835	3881	4407	4033	4707	1016	1151
Cajamarca	1320	1001	996	955	1121	1137	1263	473	432
Piura	768	658	599	1009	1438	1385	1501	568	71
Ayacucho	4973	5544	5056	5113	5998	5634	6190	42	19
Otras regiones	1696	1858	2881	3141	3612	3803	4163	31940	33177

Nota. Producción de enero a marzo (1/). Obtenido de MIDAGRI (2022).

2.2.6.2. Pericarpio de cacao

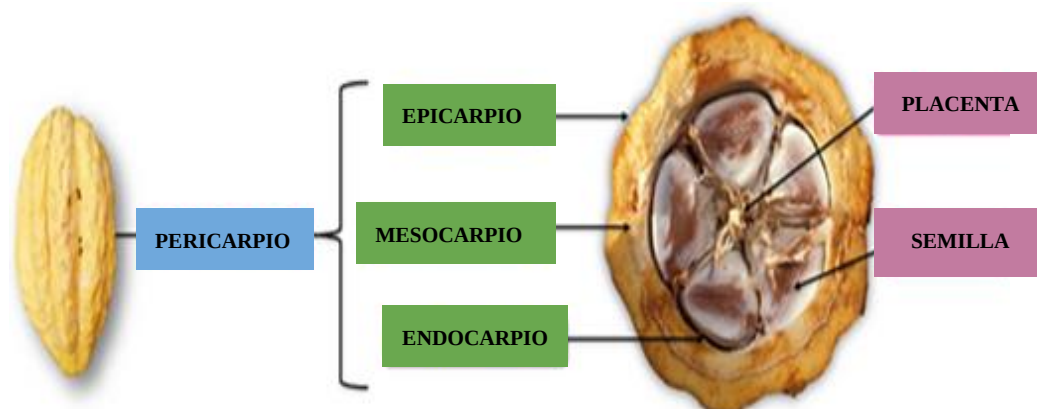
El fruto del cacao, comúnmente conocido como mazorca, es una drupa grande, cuya superficie está dividida por cinco surcos profundos, que varían según el tipo de mazorcas, su tamaño varía de 10 a 35 cm en longitud y de ancho puede variar de 7 a 9 cm., con un peso que se encuentra entre 200 y 1000 gramos o más, dependiendo del material y condiciones agroecológicas en que se cultive (Heredia, 2015).

El fruto está formado por el pericarpio, que es la parte del fruto que cubre la semilla, corresponde al 90 % del fruto y es el principal residuo del proceso de transformación del cacao (Heredia, 2015).

En la figura 8, se observa las partes de la mazorca del cacao, el cual se divide en tres capas desde el exterior hacia el interior, el epicarpio es la capa exterior (cáscara o corteza) que rodea al fruto, y está compuesto por tejidos epidérmicos, mientras que el mesocarpio es la parte más gruesa y se encuentra entre el epicarpio y el endocarpio, que es una capa de células semileñosas; y el endocarpio constituye la capa interna del fruto, es aquella parte la que está en contacto con la semilla y es un tejido leñoso; entre el mesocarpio y el endocarpio existe también una parte llamada arilo o placenta de la semilla que se puede consumir (Gómez & Mero, 2019).

Figura 8

Partes de la mazorca del cacao



Nota. Obtenido de Gómez & Mero (2019).

2.2.7. Isoterma de adsorción

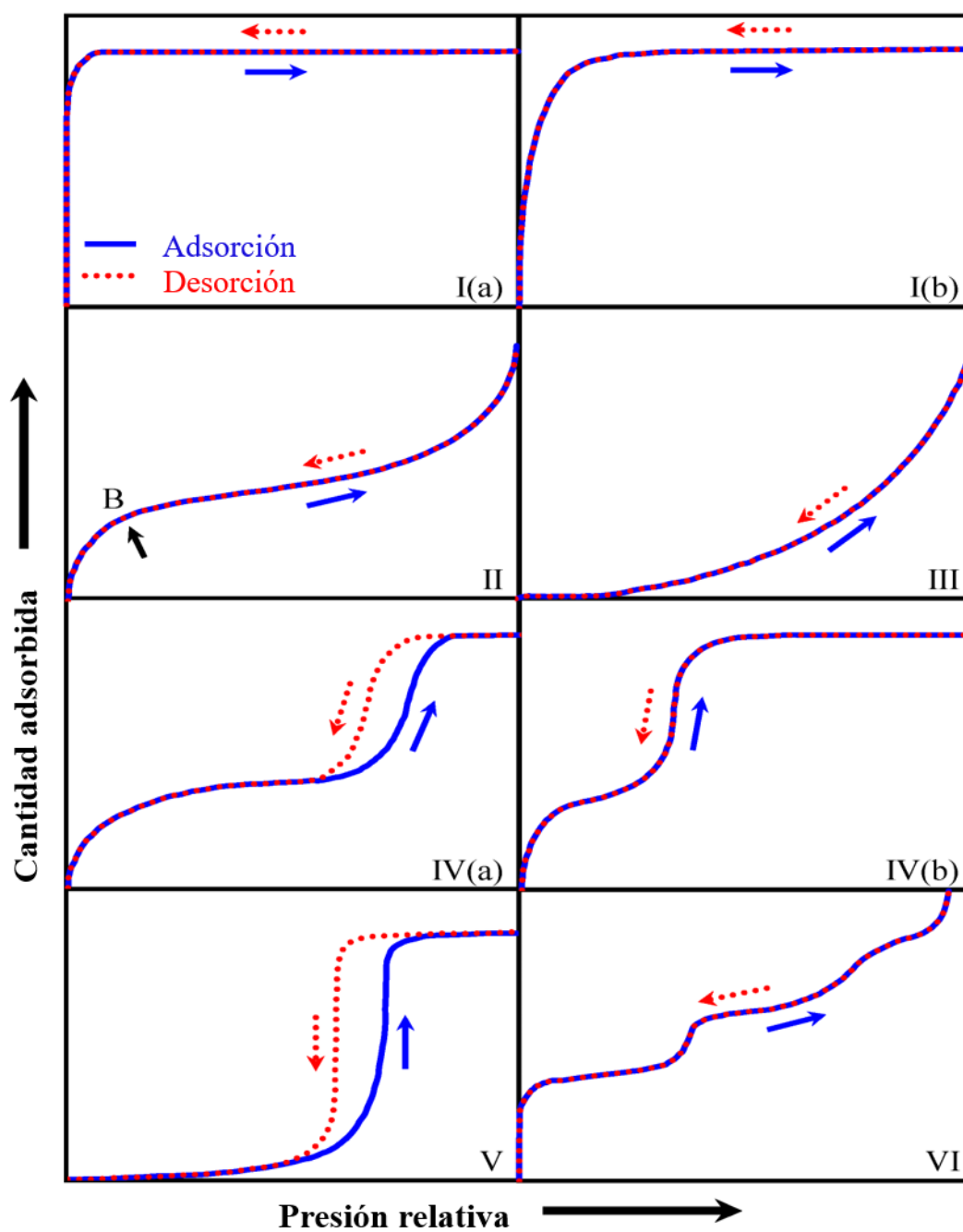
La cantidad del material absorbido por un sustrato se expresa en función de la concentración de equilibrio después de la adsorción a temperatura constante; la representación de dicha función se conoce como isoterma de adsorción (Ehiomogue et al., 2022). Las isotermas de adsorción describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato–adsorbente y proporcionan información sobre la capacidad del adsorbente estudiado (Musah et al., 2021).

Según Ehiomogue et al. (2022) existen dos tipos de adsorción sobre los sólidos: adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción); en la adsorción física, las moléculas del fluido se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, las cuales son débiles, sin embargo, en la adsorción química, se produce una reacción química en la superficie del sólido, esta reacción provoca la formación de enlaces químicos con una mayor fuerza a la generada por Van der Waals y por ende requiere una transferencia de electrones.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) clasifica los pares de adsorción en ocho tipos diferentes, como se observa en la figura 9. Según Rahman et al. (2019) la isoterma de tipo I(a) se encuentra para adsorbentes microporosos estrechos que tienen un tamaño de poro menor a 1 nm; la isoterma tipo I(b) se caracteriza principalmente por la adsorción en monocapa, en la cual la absorción aumenta continuamente con la presión y alcanza una meseta a la presión de saturación; la isoterma tipo II se caracteriza por la adsorción multicapa y es casi análoga a la forma tipo I(b), la única diferencia entre los dos es la ausencia de la meseta en el tipo II, donde la adsorción aumenta continuamente incluso cuando la relación de presión es cercana a la unidad; la forma de la isoterma de adsorción tipo III es convexa, a bajas presiones, la adsorción es baja, pero aumenta bruscamente en altas presiones dependiendo del ancho de poro; la isoterma tipo IV se divide en dos tipos, uno con histéresis y otro sin histéresis, es decir, tipo IV(a) (ancho de poro mayor a 4 nm) y tipo IV(b) (ancho de poro menores de 4 nm), el tipo IV(b) se observa para el adsorbente que tiene un mesoporo cilíndrico y cónico; la isoterma tipo V se distingue por su forma de S y también muestra un bucle de histéresis.

Figura 9

Clasificación de las isothermas



Nota. Obtenido de Rahman et al. (2019).

2.2.7.1. Isotherma de Langmuir

Según Langmuir, la adsorción tiene lugar en sitios homogéneos específicos dentro de un adsorbente, y una vez que un adsorbato ocupa un sitio, no puede ocurrir más adsorción en ese sitio, lo que permite la formación de una

monocapa, además, la energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación de los centros activos de un adsorbente, y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos (Rangabhashiyam et al., 2014).

La isoterma de Langmuir en su forma lineal y no lineal se expresa mediante las ecuaciones 1 y 2 respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1)$$

$$q_e = q_{max} \frac{K_L * C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Dónde: q_e : cantidad adsorbida en equilibrio (mg/g), q_{max} : capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_L : constante de Langmuir, referida a la afinidad de adsorción entre el biosorbente y adsorbato (L/mg), C_e : concentración del metal en equilibrio (mg/L).

2.2.7.2. Isotherma de Freundlich

El modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que las posiciones de adsorción tienen diferentes afinidades, primero se ocupan las posiciones de mayor afinidad, luego las demás. En su aplicación se supone que la unión es física, por lo tanto, no hay proceso químico y no hay asociación de moléculas luego de ser adsorbidas en la superficie del material (Sánchez, 2016; Pari, 2020).

La isoterma de Freundlich en su forma lineal y no lineal se expresa mediante las ecuaciones 3 y 4 respectivamente.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Dónde: q_e : cantidad adsorbida en equilibrio (mg/g), C_e : concentración del metal en equilibrio (mg/L), K_F : Constante de equilibrio de freundlich, n : factor de heterogeneidad del biosorbente.

2.2.7.3. Isoterma de Temkin

La isoterma de Temkin asume que el calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente debido a las interacciones entre el adsorbente y adsorbato. (Saadi et al., 2015). Además, la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de enlace, hasta cierta energía de enlace máxima (Molina, 2019; Bermeo & Abril, 2021).

La isoterma de Temkin en su forma lineal y no lineal se expresa mediante las ecuaciones 5 y 6 respectivamente.

$$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e) \quad (5)$$

$$q_e = B_T \ln(A_T C_e) \quad (6)$$

$$B_T = \frac{RT}{b_T}$$

Dónde: R: Constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T: Temperatura a la cual se realizó el proceso de adsorción (K), b_T : Constante adimensional relacionada con el calor de adsorción (J mol^{-1}), A_T : Constante de unión de equilibrio isotérmico (L/g), C_e : Concentración en equilibrio, B_T : Constante de equilibrio de unión correspondiente a la máxima energía de enlace.

2.2.8. Cinética de adsorción

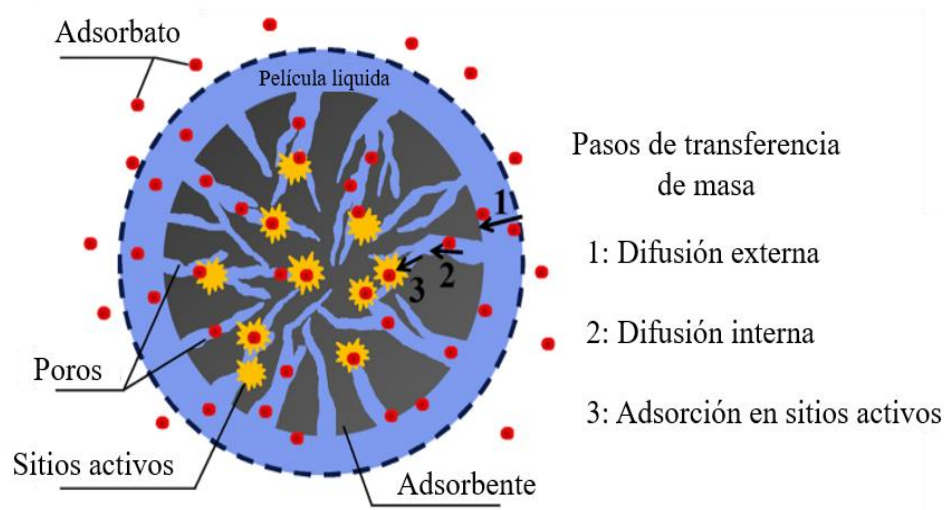
La cinética de adsorción es un factor importante que define la eficiencia de la adsorción y describe la velocidad a la que se adsorbe el soluto y el tiempo de residencia de los adsorbatos en la interfaz sólido-líquido, además la velocidad de adsorción depende de la cantidad de partículas adsorbidas en la superficie del adsorbente por minuto (Musah et al., 2021).

El estudio de la cinética de adsorción proporciona información sobre la velocidad de adsorción, el rendimiento del adsorbente utilizado y los mecanismos de transferencia de masa, por lo que conocer la cinética de adsorción es fundamental para el diseño de los sistemas de adsorción (Pari, 2020).

En la figura 10, se aprecia los tres pasos de la transferencia de masa por adsorción según Wang & Guo (2020), el primer paso es la difusión externa, donde el adsorbato se transfiere a través de la película líquida que rodea al adsorbente y la diferencia de concentraciones entre la solución a granel y la superficie del adsorbente son la fuerza motriz de la difusión externa; el segundo paso es la difusión interna que describe la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente y el tercer paso es la adsorción del adsorbato en los sitios activos del adsorbente.

Figura 10

Transferencia de masa por adsorción



Nota. Obtenido de Wang & Guo (2020).

2.2.8.1. Pseudo primer orden

La cinética de reacción de primer orden en su forma lineal y no lineal se expresa mediante las ecuaciones 7 y 8 respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) + \frac{k_1}{2.303} t \quad (7)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Dónde: q_e : Capacidad de adsorción (mg/g), q_t : La cantidad de metal retenido por unidad de masa de biosorbente en el tiempo, t : Tiempo, k_1 : La constante cinética de primer orden (1/min).

2.2.8.2. Pseudo segundo orden

El modelo cinético asume que la adsorción es de naturaleza química; el mecanismo puede implicar el intercambio de fuerzas de valencia mediante el intercambio de electrones entre el adsorbente y el adsorbato (Pari, 2020).

La cinética de reacción de segundo orden en su forma lineal y no lineal se expresa mediante la ecuación 9 y 10 respectivamente.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t} \quad (10)$$

Dónde: t : Tiempo, q_t : La cantidad de metal retenido por unidad de masa de biosorbente en el tiempo, k_2 : Constante de velocidad adsorción (g/mg min), q_e : Capacidad de adsorción (mg/g).

2.2.8.3. Difusión intraparticular de Weber Morris

Según Weber & Morris (1963), la difusión intraparticular es un modelo cinético basado en la difusión del adsorbato hasta penetrar en el adsorbente. Si la difusión intraparticular es el único paso limitante de velocidad en el proceso de eliminación del adsorbato, la representación gráfica del adsorbato retenido versus la raíz cuadrada del tiempo de contacto ($t^{0.5}$) debería proporcionar una línea recta que pasará por el origen de coordenadas (Andrade, 2023).

$$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C \quad (11)$$

Dónde: q_t : Cantidad del metal adsorbido por la biomasa en un tiempo (mg/g), k_i : Constante de velocidad de difusión intraparticular (mg/g min), C : Intercepto de la curva lineal.

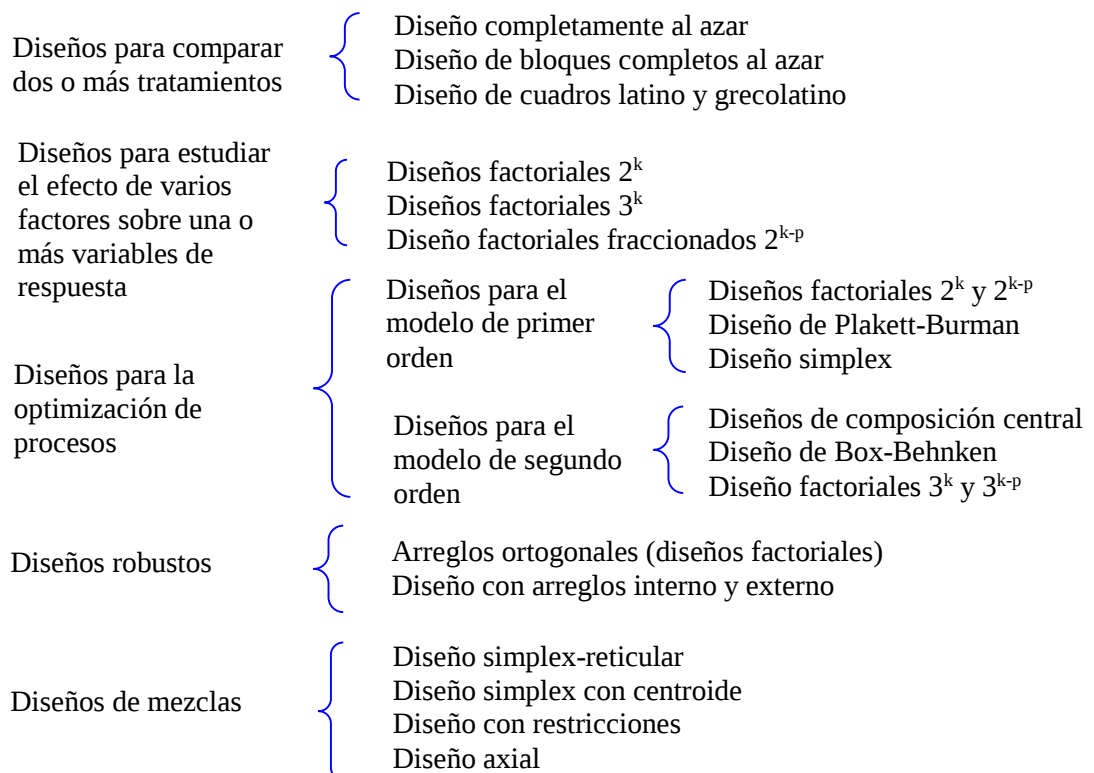
2.2.9. Diseños experimentales

El diseño de experimentos es la aplicación del método científico para generar conocimiento sobre un sistema o proceso, mediante pruebas adecuadamente planificadas. Esta metodología se ha consolidado como un conjunto de técnicas estadísticas y de ingeniería, que proporcionan una mejor comprensión de situaciones complejas que involucra una relación de causa y efecto (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

Existen muchos diseños experimentales para estudiar una amplia variedad de problemas o situaciones que surgen en la práctica, esta cantidad de diseños hace que sea necesario saber elegir los más adecuados para una situación determinada y, por tanto, es necesario conocer cómo se clasifican los diseños según su objetivo y alcance (Montgomery, 2004).

Figura 11

Clasificación de los diseños experimentales



Nota. Obtenido de Gutiérrez & De la Vara (2008).

En la figura 11, se muestra la clasificación general de los diseños experimentales según Gutiérrez y De la Vara (2008). Dentro de cada rama, se pueden clasificar según el número de factores, el tipo de efectos a estudiar y según las limitaciones existentes. En la misma figura, se listan los diseños particulares más representativos de cada rama; los diseños factoriales completos y fraccionados ocupan más de un espacio; la razón es que estos diseños son eficaces en una variedad de situaciones prácticas. De hecho, muchos de los otros diseños mencionados en esta figura son casos especiales o generalizaciones de los diseños factoriales (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

2.2.9.1. Diseño factorial 3^3

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o más respuestas, cuando existe el mismo interés para todos los factores, por ejemplo, uno de los objetivos específicos más importantes de un diseño factorial es determinar una combinación de niveles de los factores en el que el desempeño del proceso sea mejor (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

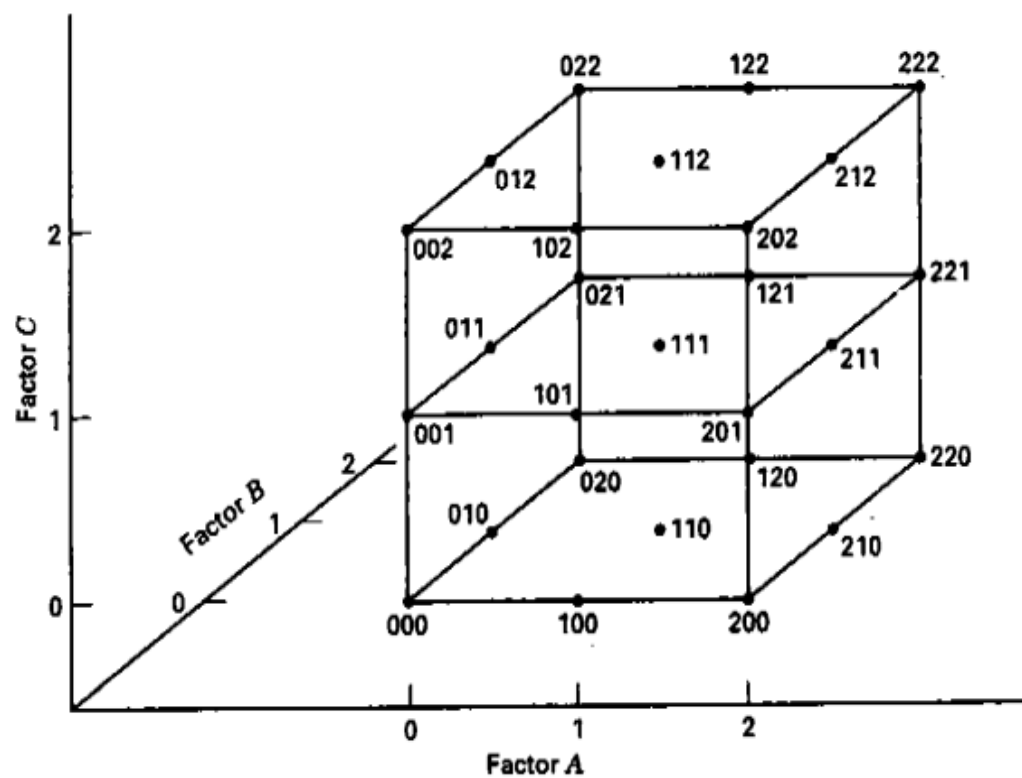
Los factores pueden ser cualitativos o cuantitativos; para estudiar cómo influye cada factor sobre la variable de respuesta es necesario elegir al menos dos niveles de prueba para cada uno de ellos (Gutiérrez & De la Vara, 2008).

El diseño factorial 3^3 supone que hay tres factores (A, B y C) a estudiar y que cada factor tiene tres niveles (-1, 0 y 1) dispuestos en un experimento factorial. En la figura 12, se observa la matriz de diseño o arreglo factorial que se puede formar considerando todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores.

Según Montgomery (2004) en un diseño factorial 3^3 , hay un total de 27 tratamientos (Ver figura 12) que tienen 26 grados de libertad, cada efecto principal tiene 2 grados de libertad, cada interacción doble tiene 4 grados de libertad y la interacción triple tiene 8 grados de libertad. Si se realizan n replicas, hay $n3^3-1$ grados de libertad totales y $3^3(n-1)$ grados de libertad del error.

Figura 12

Combinaciones de tratamientos en diseño 3^3



Nota. Obtenido de Montgomery (2004).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE INVESTIGACIÓN

3.1. Ámbito de estudio

Los estudios de la investigación se realizaron en el Laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Intercultural de la Selva Central Juan Santos Atahualpa (UNISCJSA).

3.2. Nivel, tipo y diseño de investigación

La investigación realizada es de nivel explicativo, porque pretende dar respuesta a las causas de los eventos y explicar por qué ocurre un fenómeno y bajo qué condiciones se manifiesta (Hernández et al., 2014). Además, es de tipo experimental a nivel de laboratorio con un enfoque cuantitativo, ya que las variables independientes (pH, dosis de biosorbente y concentración inicial de Cr (VI)) fueron manipuladas para ver su efecto en la variable dependiente (capacidad de adsorción). Finalmente, se utilizó el diseño de investigación tipo factorial de 3^3 con tres factores y tres niveles cada uno, con tres repeticiones.

3.3. Población y muestra

3.3.1. Población

En el presente estudio la población está representada por el total de elementos, en este caso fueron las soluciones acuosas de Cr (VI) a diferentes concentraciones iniciales preparadas en el laboratorio.

3.3.2. Muestra

En la tabla 8, se aprecia la cantidad de soluciones y su volumen que se utilizaron para el análisis de la influencia de los factores según el diseño factorial, el estudio de la isoterma y la cinética de adsorción.

Tabla 8*Cantidad de soluciones utilizados en el estudio*

	Concentración de Cr (VI) (mg/L)	Cantidad de soluciones	Volumen (ml)
Diseño factorial 3 ³	25	27	25
	50	27	25
	100	27	25
Isotherma de adsorción	10	3	25
	25	3	25
	50	3	25
	100	3	25
	150	3	25
Cinética de adsorción	100	3	25

3.4. Procedimientos, técnicas e instrumentos de recolección de datos

A continuación, se describen los procedimientos, técnicas e instrumentos utilizados en esta investigación, los cuales se encuentran sustentadas en investigaciones debidamente referenciadas.

3.4.1. Caracterización física y química del biosorbente

Preparación del biosorbente

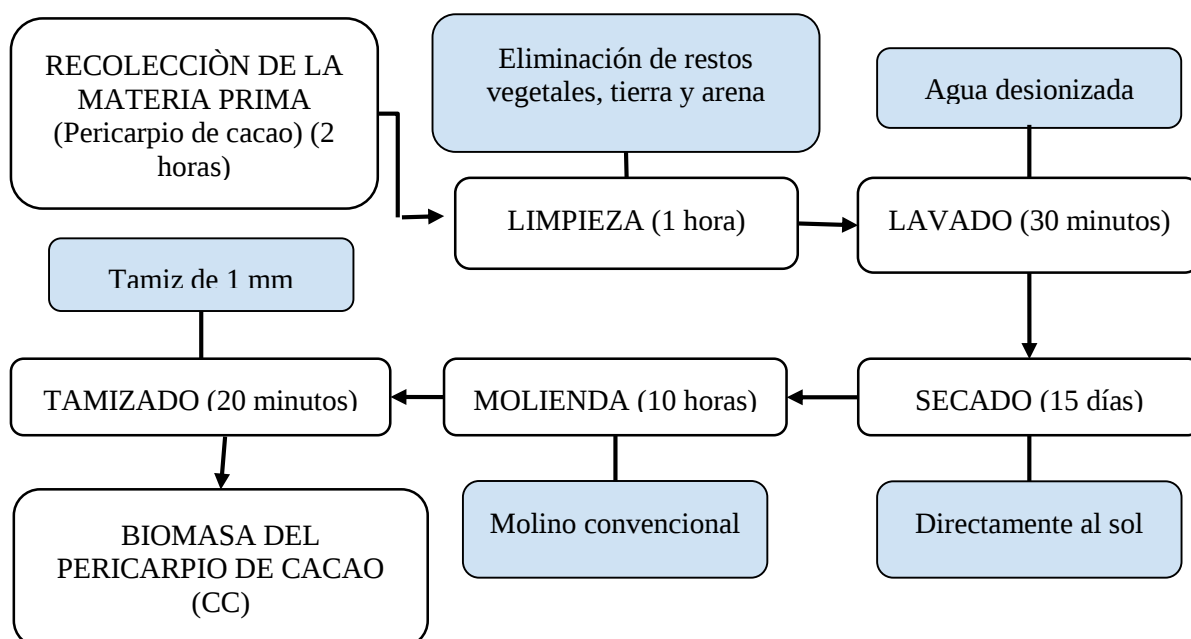
La preparación del biosorbente se realizó según la técnica de recolección, lavado y secado convencional (TSC) utilizado por Pari (2020) y Lavado et al. (2023) que se observa en la figura 13.

El pericarpio de cacao se recolectó de la propiedad del señor Félix Ávila Sánchez (cabe señalar que el cultivo es orgánico), ubicado en el anexo Alto Huacara, distrito de San Ramón, provincia Chanchamayo, región Junín, Perú. El material recolectado fue de 4 kilogramos (kg), el cual fue procesado en su totalidad de la siguiente manera: se lavaron con agua corriente con el fin de eliminar las impurezas (restos vegetales, tierra y arena), luego se lavó con abundante agua desionizada y se secó sobre un plástico directamente al sol para eliminar la humedad durante 15 días; posteriormente la muestra seca obtenida

fue triturada manualmente, molida con molino convencional y tamizada en un tamiz de 0.5 milímetros (mm). De esta manera se obtuvo la biomasa de pericarpio de cacao (CC). La biomasa obtenida se guardó en un frasco de plástico a temperatura ambiente (Ver anexo 14, figura 34h).

Figura 13

Flujograma de proceso de preparación del biosorbente



Nota. Adaptado de Lavado et al. (2023) y Pari (2020).

Caracterización del biosorbente

La caracterización del biosorbente se realizó en el Laboratorio de Nanotecnología de la Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna.

El estudio del punto de carga cero (pH_{PZC}): es un parámetro muy importante que permite identificar la disponibilidad de iones H^+ u OH^- en la superficie del biosorbente (Mondal et al., 2019). El estudio se basó en la metodología descrito por Lavado et al. (2023). El procedimiento consistió en disponer 50 mililitros (ml) de agua desionizada en 7 matraces Erlenmeyer que previamente contenían 1 gramo (g) de biosorbente, luego las soluciones se ajustaron a pH inicial de 2, 3, 4, 5, 7, 8 y 9; con una repetición por cada valor de pH; para ajustar el valor de pH se utilizaron soluciones de HCl 1M y NaOH 1M según corresponda. Posteriormente se agitaron durante 24 horas a 300 revoluciones por

minuto (rpm) en un agitador magnético múltiple (modelo MULTISTIRRER DIGITAL 15). Finalmente, se determinó el pH final de cada solución mediante un potenciómetro (modelo HANNA HI1271 CHECKER) y se realizó la representación gráfica de pH inicial versus la variación de pH (pH final – pH inicial) en el software Origin Pro versión libre.

Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR): los grupos funcionales presentes en la superficie del pericarpio de cacao (CC), fueron identificados por FTIR en región $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ antes y después de la adsorción, en un espectrofotómetro (modelo BRUKER INVENIO R) equipado con un accesorio PLATIUM ATR (Ver anexo 14, figura 35a).

Características morfológicas de la superficie del biosorbente: el análisis morfológico y la determinación de la composición elemental del pericarpio de cacao antes y después de la biosorción, se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido (modelo THERMOSCIENTIFIC QUATTRO S), que tiene acoplado el sistema de dispersión de energía de rayos X (SEM/EDX) (Ver anexo 14, figura 35c).

3.4.2. Análisis de la influencia de los factores

Se estudió la influencia del pH de la solución, la dosis del biosorbente y la concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de adsorción del pericarpio de cacao. Para ello, se utilizó el método, equipo y procedimientos que se describen a continuación:

Norma y método

Se utilizó la norma ASTM D1687–02(2007) “Métodos de prueba estándar para cromo en agua”, utilizando el método de prueba fotométrica de difenilcarbazida (Ver anexo 13). En este método, el Cr (VI) reacciona con difenilcarbazida en un medio ácido para producir un color púrpura rojizo, donde la intensidad del color formado es proporcional a la concentración de Cr (VI). La preparación de los reactivos se muestra en el Anexo 2. Para determinar la concentración de Cr (VI) presente en las soluciones iniciales y finales, se utilizó un espectrofotómetro de absorción ultravioleta UV/VIS (modelo SHIMADZU UV–1900i) (Ver anexo 14, figura 36h) calibrado a 540 nanómetros (nm) de absorbancia, equipado con una celda de cuarzo que tiene una longitud de paso mínima de 10 mm.

Confirmación del método

La confirmación del método analítico se realizó con el objetivo de que los datos experimentales obtenidos en esta investigación sean confiables y verídicos (IDEAM, 2020). Los parámetros evaluados fueron: linealidad, precisión y límite de detección y cuantificación según la NTP-ISO/IEC 17025 (2017) “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayos y calibración”.

Linealidad: es un parámetro que mide la capacidad de un método analítico para producir resultados proporcionales a la concentración dentro de un rango determinado (Dávila, 2017). Según la Farmacopea de los Estados Unidos (USP, por sus siglas en inglés), el coeficiente de determinación (R^2) debe ser superior a 0.995 para que un método se considere lineal ($R^2 > 0.995$). Para ello, se preparó la curva de calibración a partir de una solución de Cr (VI) a una concentración de 100 mg/L, del cual se extrajeron las cantidades necesarias (alícuotas) para cada concentración requerida (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 y 2 mg/L), los cuales se calcularon a partir de la ecuación 12, luego se depositaron en fioles de 25 ml y se aforaron con agua desionizada. Posteriormente, de cada fiola se extrajeron 10 ml y se depositaron en frascos de vidrio con tapa, continuando con los procedimientos establecidos en el método y en la norma mencionada anteriormente. Cabe señalar que se realizaron tres repeticiones.

$$C1 \times V1 = C2 \times V2 \quad (12)$$

Dónde: C1: Concentración inicial de la solución madre, V1: Volumen inicial de la solución madre, C2: Concentración final de la solución diluida, V2: Volumen final de la solución diluida.

Límite de detección y cuantificación: el límite de detección (ecuación 13) corresponde a la cantidad mínima de analito identificado más no cuantificado por el método, sin embargo, el límite de cuantificación (ecuación 14) corresponde a la cantidad mínima de analito cuantificado con precisión y exactitud.

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

$$LQ = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (14)$$

Dónde: LD: Límite de detección, LQ: Límite de cuantificación, b: Pendiente de la curva de calibración, Y_{bl} : Respuesta de la recta de calibración, estimada por extrapolación de la respuesta a concentración cero, S_{bl} : Desviación estándar de la respuesta a concentración cero en la curva de calibración obtenida, n: Tamaño de muestra.

Precisión: para evaluar la precisión del sistema se calculó la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación en el programa Microsoft Excel a una concentración de 25 mg/L. La evaluación fue realizada por dos analistas en días diferentes. La precisión se verificó evaluando las condiciones de repetitividad del sistema, las cuales se expresaron matemáticamente mediante el coeficiente de variación de ciertas mediciones y se utilizó la siguiente ecuación:

$$CV(\%) = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (15)$$

Dónde: CV: Coeficiente de variación, S: Desviación estándar, $\bar{X}$: Media

Diseño experimental

Para analizar el efecto de los factores (pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI)) sobre la capacidad de adsorción (q_e), se utilizó un diseño de investigación tipo factorial de 3^3 con tres factores y tres niveles. La tabla 9 muestra los niveles bajo (-1), medio (0) y alto (1) de cada factor.

Tabla 9

Niveles de los factores para el análisis de la biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao

Niveles	pH inicial	Dosis (g/L)	C_o de Cr (VI) (mg/L)
-1	2	0.5	25
0	4	1	50
1	6	2	100

Dónde: (-1): Nivel bajo del factor, (0): Nivel medio del factor, (1): Nivel alto del factor, C_o : Concentración inicial.

En la tabla 10, se observa todas las combinaciones posibles de los niveles bajos (−1), medios (0) y altos (1) de los factores, obteniendo 27 tratamientos, con tres réplicas, siendo en total 81 unidades experimentales.

Tabla 10

Diseño factorial del proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao

Nº Tratamiento	Variables independientes			Capacidad de biosorción (q _e)		
	pH	D	C	Réplicas		
1	−1	−1	−1	Q _{e1}	Q _{e28}	Q _{e55}
2	−1	−1	0	Q _{e2}	Q _{e29}	Q _{e56}
3	−1	−1	1	Q _{e3}	Q _{e30}	Q _{e57}
4	−1	0	−1	Q _{e4}	Q _{e31}	Q _{e58}
5	−1	0	0	Q _{e5}	Q _{e32}	Q _{e59}
6	−1	0	1	Q _{e6}	Q _{e33}	Q _{e60}
7	−1	1	−1	Q _{e7}	Q _{e34}	Q _{e61}
8	−1	1	0	Q _{e8}	Q _{e35}	Q _{e62}
9	−1	1	1	Q _{e9}	Q _{e36}	Q _{e63}
10	0	−1	−1	Q _{e10}	Q _{e37}	Q _{e64}
11	0	−1	0	Q _{e11}	Q _{e38}	Q _{e65}
12	0	−1	1	Q _{e12}	Q _{e39}	Q _{e66}
13	0	0	−1	Q _{e13}	Q _{e40}	Q _{e67}
14	0	0	0	Q _{e14}	Q _{e41}	Q _{e68}
15	0	0	1	Q _{e15}	Q _{e42}	Q _{e69}
16	0	1	−1	Q _{e16}	Q _{e43}	Q _{e70}
17	0	1	0	Q _{e17}	Q _{e44}	Q _{e71}
18	0	1	1	Q _{e18}	Q _{e45}	Q _{e72}
19	1	−1	−1	Q _{e19}	Q _{e46}	Q _{e73}
20	1	−1	0	Q _{e20}	Q _{e47}	Q _{e74}
21	1	−1	1	Q _{e21}	Q _{e48}	Q _{e75}
22	1	0	−1	Q _{e22}	Q _{e49}	Q _{e76}
23	1	0	0	Q _{e23}	Q _{e50}	Q _{e77}
24	1	0	1	Q _{e24}	Q _{e51}	Q _{e78}
25	1	1	−1	Q _{e25}	Q _{e52}	Q _{e79}
26	1	1	0	Q _{e26}	Q _{e53}	Q _{e80}
27	1	1	1	Q _{e27}	Q _{e54}	Q _{e81}

Dónde: q_e: Capacidad de biosorción (mg/g), D: Dosis de biosorbente (g/L), C: Concentración inicial de Cr (VI) (mg/L), pH: Nivel de acidez o alcalinidad de la solución, (1): Nivel alto del factor, (−1): Nivel bajo del factor, (0): Nivel medio del factor.

Además, para comprender mejor la tendencia, comportamiento e influencia de los factores sobre la capacidad de adsorción, se realizó un estudio complementario bajo las siguientes condiciones:

- La influencia del pH, se analizó en un rango de 2 a 6, con concentración inicial de Cr (VI) de 25 mg/L y 1 g/L de dosis de biosorbente.
- La influencia de la dosis del biosorbente, se analizó en un rango de 0.5 a 3 g/L, a pH = 2 y una concentración inicial de Cr (VI) de 25 mg/L.
- La influencia de la concentración inicial de Cr (VI), se analizó en un rango de concentración inicial de Cr (VI) de 10 a 150 mg/L, a pH = 2 y dosis de biosorbente de 1 g/L.

Proceso general de preparación para los experimentos de biosorción

Todos los experimentos se prepararon de la siguiente manera:

Paso 1: Preparación de soluciones con concentraciones iniciales de Cr (VI)

Se prepararon soluciones con concentraciones iniciales de Cr (VI) de 10, 25, 50, 100 y 150 mg/L a partir de la solución madre de 500 mg/L; para ello se extrajeron volúmenes apropiados (calculados a partir de la ecuación 12) y se depositaron en fioles de 500 ml, los cuales se aforaron con agua desionizada y se almacenaron en frascos de vidrio para su utilización.

Paso 2: Ajuste de pH a las soluciones

Para medir el pH inicial de las soluciones con concentraciones de Cr (VI), se utilizó un potenciómetro y se ajustó con soluciones de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de sodio (NaOH) según corresponda.

Paso 3: Pesado de las dosis del biosorbente

Las dosis del biosorbente se pesaron en una balanza analítica y se depositaron en vasos de precipitación.

Paso 4: Desarrollo de los experimentos de biosorción

En un sistema batch, las soluciones de Cr (VI) con el pH deseado se pusieron en contacto con el biosorbente en un vaso de precipitación cubiertos con cinta parafilm “M” (marca BEMIS) y se colocaron de manera ordenada en un agitador magnético a 300 rpm durante 2 horas. Transcurrido el tiempo, las soluciones se extrajeron mediante una jeringa (marca FAMILY DOCTOR x 20 ml) y se filtraron con un filtro tipo jeringa en un frasco de vidrio con tapa de rosca (marca FURNIDO TRANSPARENTE).

Paso 5: Determinación de las concentraciones de Cr (VI)

Para determinar las concentraciones iniciales y finales de las soluciones filtradas en el equipo UV/VIS se continuaron con los procedimientos establecidos en el método fotométrico de difenilcarbazida de la norma utilizada (Ver anexo 13).

Paso 6: Determinación de la capacidad de adsorción

Para determinar la capacidad de biosorción (q_e) del pericarpio de cacao se utilizó la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{M} \times V \quad (16)$$

Dónde: q_e : Capacidad de biosorción (mg/g), C_0 : Concentración inicial de Cr (VI) (mg/L), C_e : Concentración de Cr (VI) en equilibrio (mg/L), M : Masa del biosorbente (g), V : Volumen de la solución (L).

3.4.3. Estudio de la isoterma y cinética de biosorción de Cr (VI)

El estudio del equilibrio y cinética del proceso de adsorción de Cr (VI) se realizó a partir de los niveles óptimos de los factores obtenidos del diseño factorial.

Isoterma de adsorción

El estudio del equilibrio se realizó a diferentes concentraciones iniciales de Cr (VI) (10, 25, 50, 100 y 150 mg/L) a pH = 2 y dosis del biosorbente = 0.5 g/L.

A partir de los resultados obtenidos se determinó el mejor ajuste de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin. Para este propósito, se realizaron las gráficas correspondientes de concentración en equilibrio (C_e) versus capacidad de adsorción (q_e) (los datos experimentales se muestran en el anexo 10) y se realizó el ajuste no lineal con el software Origin Pro versión libre utilizando los modelos matemáticos y sus ecuaciones que se detallan en la tabla 11.

Tabla 11

Ecuaciones de las isothermas de adsorción

Isoterma	Ecuación
Langmuir	$q_e = q_{max} \frac{K_L * C_e}{1 + K_L C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Temkin	$q_e = B_T \ln(A_T C_e)$ $B_T = \frac{RT}{b_T}$

Cinética de adsorción

El estudio de la cinética del proceso de adsorción de Cr (VI) se realizó en diferentes intervalos de tiempo (2, 5, 10, 30, 60, 120 y 180 minutos) a una concentración inicial de Cr (VI) de 100 mg/L a pH = 2 y 0.5 g/L de dosis de biosorbente. En cada intervalo de tiempo, se extrajeron alícuotas de la solución con Cr (VI). Con los datos obtenidos, se representó gráficamente el tiempo (minutos) versus capacidad de adsorción en el tiempo (q_t) en el software Origin Pro (los datos experimentales se muestran en el anexo 11), y se realizó el ajuste no lineal a los modelos de pseudo primer y segundo orden.

Por otro lado, el análisis del proceso de biosorción se realizó mediante el modelo de difusión intraparticular de Weber–Morris, representando gráficamente la raíz cuadrada del tiempo ($t^{0.5}$) versus capacidad de adsorción (q_t). En la tabla 12, se observa las

ecuaciones de las cinéticas de adsorción de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular.

Tabla 12

Ecuaciones cinéticas de adsorción

Modelo cinético	Ecuación
Pseudo primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
Pseudo segundo orden	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot k_2 \cdot t}$
Difusión intraparticular de Weber Morris	$q_t = k_i \cdot t^{0.5} + C$

3.5. Análisis de datos

Para el análisis descriptivo de los datos experimentales recopilados, se elaboraron tablas y gráficos utilizando Microsoft Excel y Origin Pro.

El análisis inferencial de los datos experimentales de la influencia de los factores sobre la capacidad de adsorción, recopilados del diseño factorial, se analizó utilizando el software Minitab versión libre y Origin Pro. Este análisis se realizó de la siguiente manera: primero, se aplicó la prueba de normalidad mediante la prueba de Kolmogorov-Smirnov, ya que los datos son mayores a 50 (Romero, 2016); segundo, se empleó el análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia de 95 % ($\alpha = 0.05$); por último, las condiciones óptimas se determinaron mediante la prueba de Tukey.

Asimismo, para establecer el mejor ajuste del modelo de isoterma y cinética del proceso de biosorción se utilizó el coeficiente de determinación (R^2) más próximo a la unidad y el chi-cuadrado (X^2) más tendiente a 0, con un nivel de significancia de 95 % ($\alpha = 0.05$), ya que estas pruebas son las adecuadas para indicar el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales en una regresión no lineal (Gil et al., 2012; Mahdi et al., 2012).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Presentación de resultados y discusiones

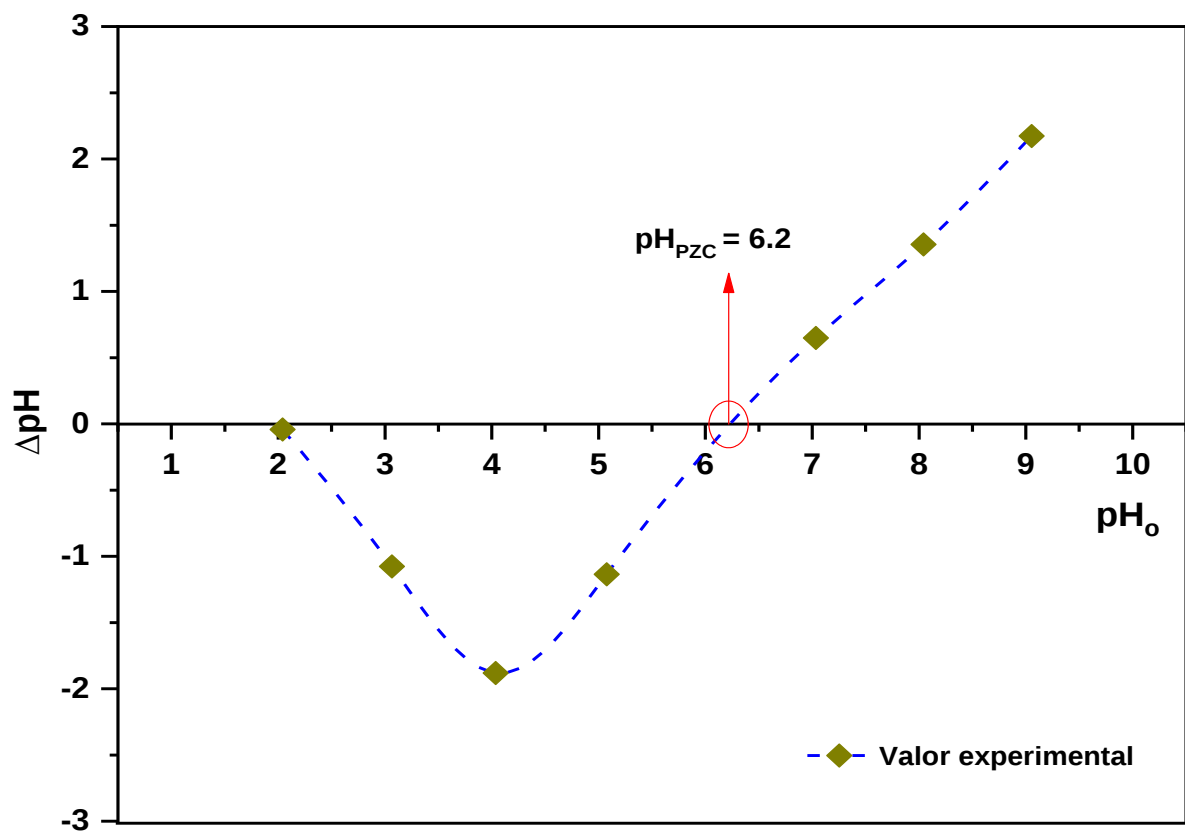
4.1.1. Caracterización del pericarpio de cacao

4.1.1.1. Determinación del punto de carga cero

En la figura 14, se aprecia la representación de pH_o versus la ΔpH ($pH_o - pH_f$) (cuyos datos se muestran en el anexo 3), donde la curva cruza con el eje de pH_o en 6.20, por lo tanto, la biomasa obtenida del pericarpio de cacao tiene una carga cero o neutra a $pH = 6.20$, lo que indica que a pH inferior a 6.20 la superficie del biosorbente está cargada positivamente y cuando el pH es mayor a 6.20 está cargada negativamente. En consecuencia, a $pH > 6.20$ se favorecería la atracción electrostática de iones de $Cr(VI)$ (Sánchez, 2016).

Figura 14

Punto de carga cero del pericarpio de cacao



Nota. pH inicial (pH_o), punto de carga cero (pH_{PZC}), Variación de pH (ΔpH) ($pH_o - pH_f$)

Resultado similar obtuvo Sanchez (2018), quien evaluó en un rango de pH de 3 a 12, obteniendo un potencial de carga cero de 6.90 del pericarpio de cacao. De igual manera, Sánchez (2016) evaluó en un rango de pH de 3 a 10 con una réplica, obteniendo 6.96 y 7 de pH_{PZC} . Por otro lado Machado (2017) obtuvo un pH_{PZC} de pericarpio de cacao y bagazo de caña de azúcar de 7 y 6.20 respectivamente. Los autores antes citados señalan que cuando el pH es superior a pH_{PZC} , la superficie del biosorbente se carga negativamente favoreciendo la biosorción de iones metálicos cargados positivamente, sin embargo, cuando el pH es inferior a pH_{PZC} la superficie del biosorbente se carga positivamente favoreciendo la biosorción de iones metálicos cargados negativamente.

4.1.1.2. Identificación de los grupos funcionales del pericarpio de cacao

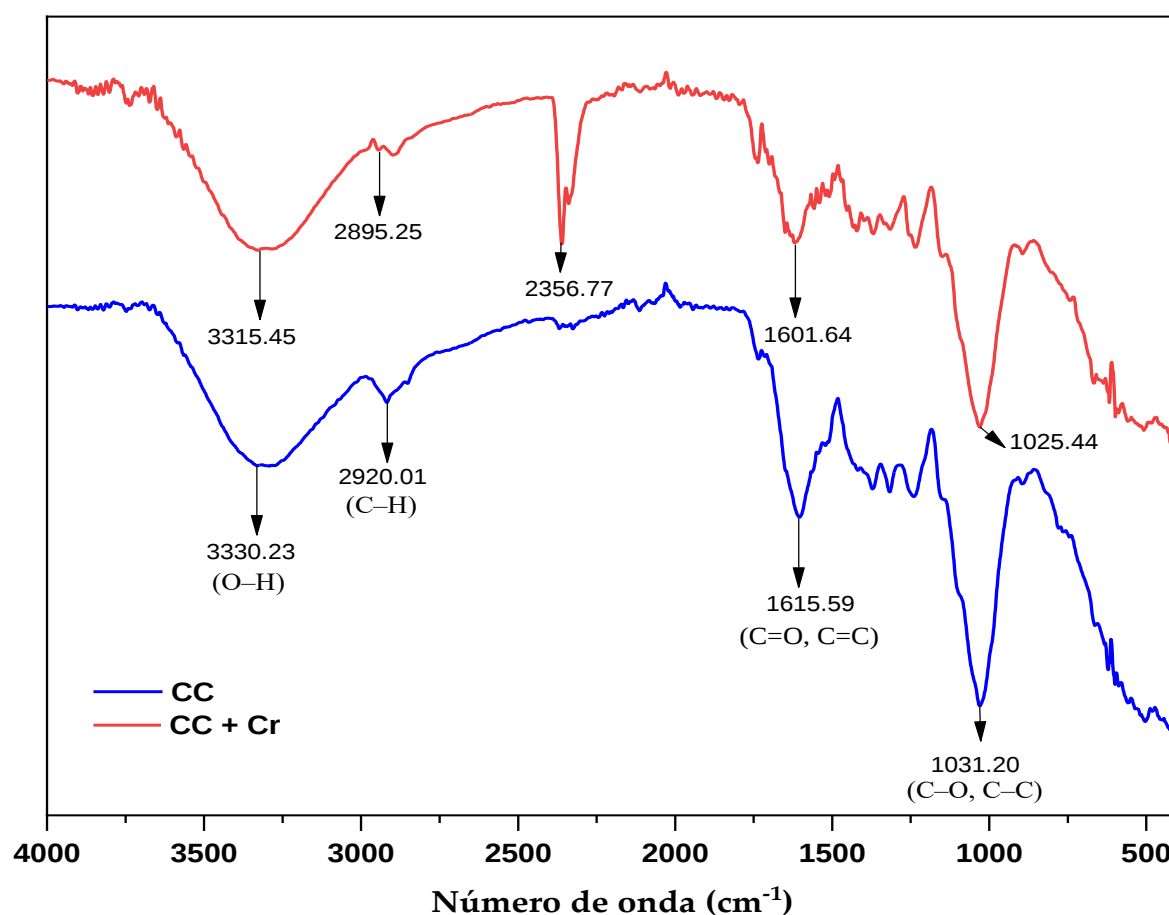
En la figura 15, se observa los espectros FTIR del pericarpio de cacao antes y después de la adsorción de Cr (VI) que permite identificar los grupos funcionales presentes en el biosorbente en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} . En el espectro, antes de la biosorción (representado por la línea azul) se puede observar bandas propias de diferentes grupos funcionales. La banda a 3330.23 cm^{-1} , corresponde a las vibraciones de estiramiento de enlaces O–H de celulosa, hemicelulosa y lignina (Sánchez, 2016; Lavado et al., 2023). La banda en 2920.01 cm^{-1} , se le atribuye a vibraciones de estiramiento de enlaces C–H de los ácidos alifáticos y grupo alquilo (Sanchez, 2018; Nursiah et al., 2023). La banda 1615.59 cm^{-1} , se relaciona a vibraciones de estiramiento de enlaces C=O y C=C del grupo carbonilo (Pérez et al., 2020; Lavado et al., 2023). La banda en 1031.20 cm^{-1} , corresponde a vibraciones de estiramiento de enlaces C–O del ácido carboxílico y C–C característico de los polisacáridos (Pérez et al., 2020; Lavado et al., 2023).

Asimismo, en la figura 15, se aprecia el espectro después del contacto con el Cr (VI) (representado por la línea roja), en la cual las bandas en su mayoría disminuyen su intensidad de 3330.23 a 3315.45 cm^{-1} , 2920.01 a 2895.25 cm^{-1} , 1615.59 a 1601.64 cm^{-1} y 1031.20 a 1025.44 cm^{-1} , estos cambios de intensidad según Lavado et al. (2023), Pérez et al. (2020), Sanchez (2018), Sánchez (2016) y Machado (2017) se debería a la interacción de los grupos funcionales identificados (O–H, C–H, C=O, C=C, C–O y C–C) del biosorbente con los iones

de Cr (VI) en el proceso de biosorción. Además, se observa la aparición de un nuevo pico en 2356.77 cm^{-1} , esto se debería a la presencia de CO_2 del ambiente (Gök et al., 2022; Ni et al., 2023).

Figura 15

Espectros infrarrojos del pericarpio de cacao



Nota. Espectro antes del proceso de biosorción (línea azul), Espectro después de proceso de biosorción (línea roja), Pericarpio de cacao (CC), Pericarpio de cacao más Cr (VI) (CC + Cr).

4.1.1.3. Análisis morfológico y composición elemental del pericarpio de cacao

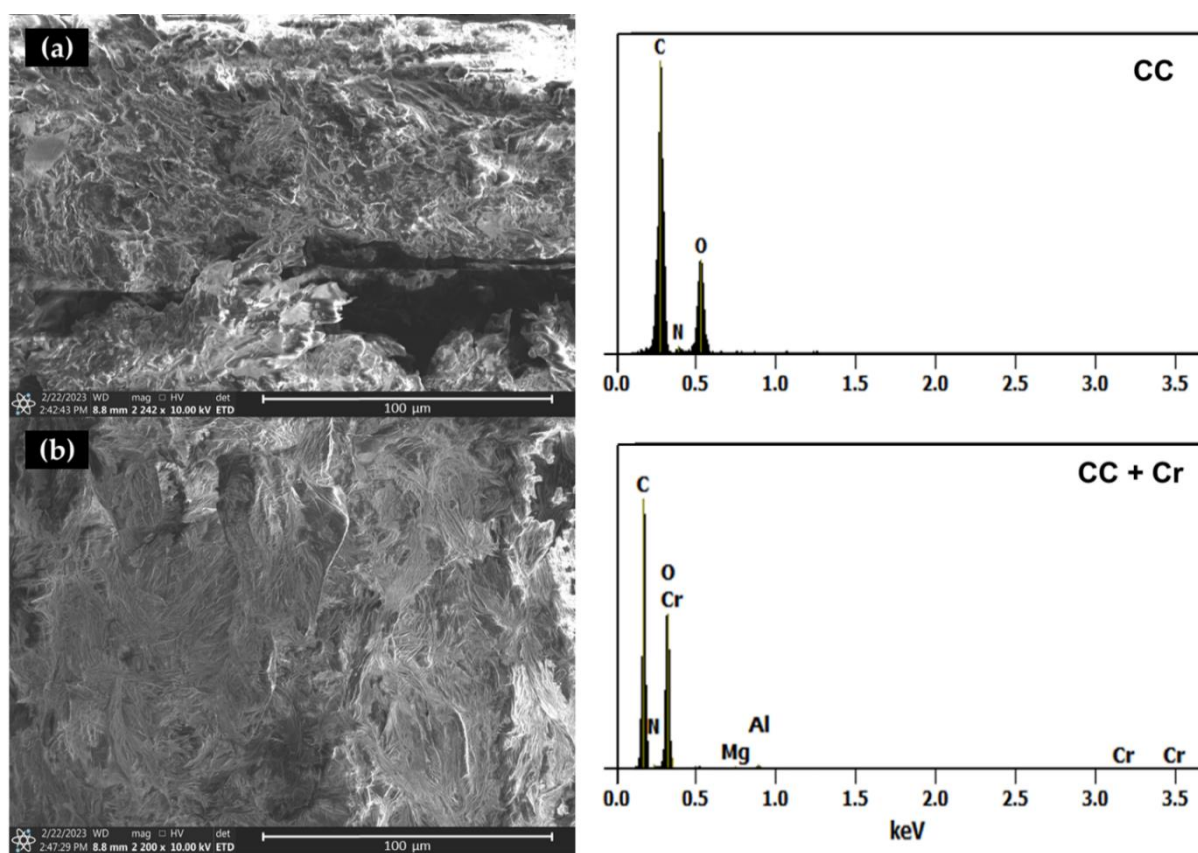
En la figura 16, se aprecian las micrografías SEM y diagramas EDX del pericarpio de cacao antes y después de la biosorción de Cr (VI). En la figura 16a, se observa que la superficie del pericarpio de cacao presenta una estructura micro rugosa irregular y una superficie agrietada con placas heterogéneas, lo que

facilitaría la interacción con los iones metálicos (Sanchez, 2018; Lavado et al., 2023). Por otro lado, la figura 16a muestra la composición elemental obtenida mediante análisis EDX, en la cual se evidencia la presencia de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O).

Después del proceso de biosorción, se observa que la superficie del pericarpio de cacao se encuentra más compacta y lisa, esto se debería a la adhesión de los iones de Cr (VI) en los micro poros del biosorbente (Pant et al., 2022), lo dicho se evidencia en la composición elemental obtenida del análisis EDX (Ver figura 16b), donde se observa un pico muy pronunciado que corresponde al ion metálico estudiado (Cr). Morfología similar se observó en el trabajo reportado por Banchhor et al. (2021) después de la adsorción de Cr (VI) utilizando *Simarouba glauca*.

Figura 16

Análisis morfológico y composición elemental del pericarpio de cacao



Nota. (a) antes del proceso de biosorción, (b) después del proceso de biosorción, keV: kiloelectrovoltios, CC: pericarpio de cacao, CC + Cr: pericarpio de cacao más Cr (VI).

4.1.2. Análisis de la influencia de los factores

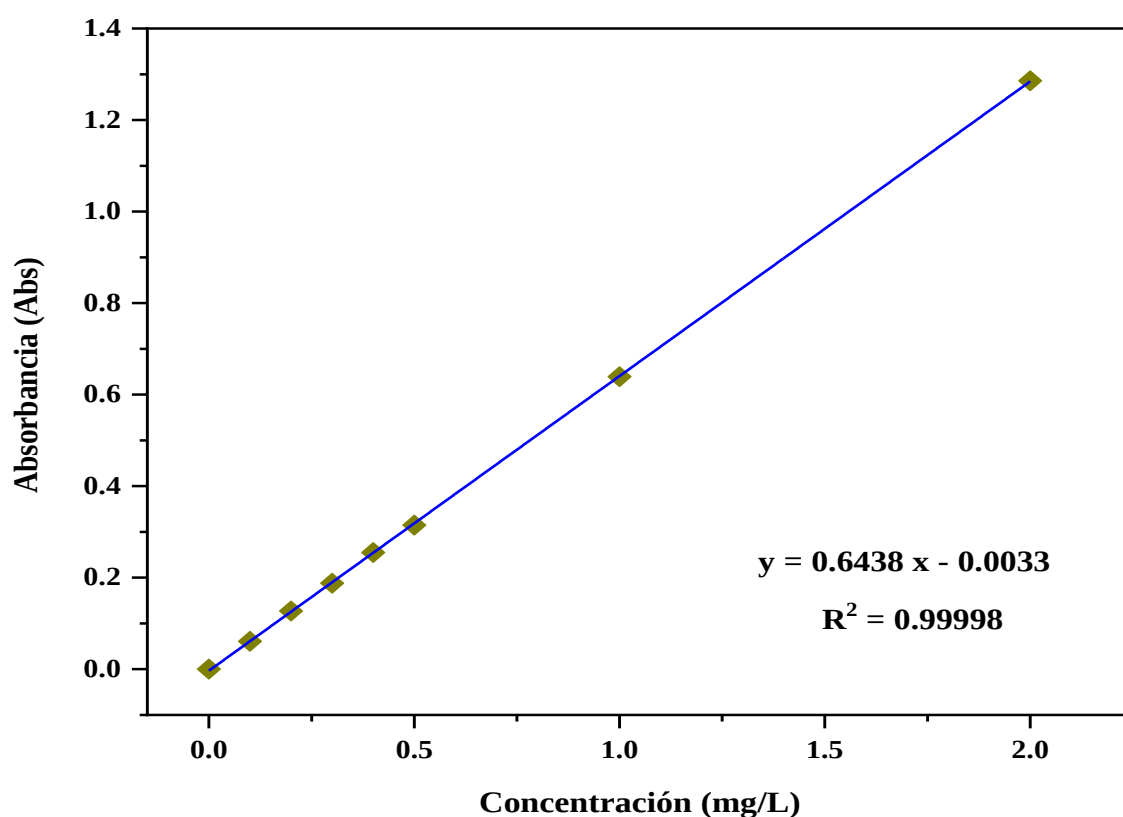
4.1.2.1. Confirmación del método

Linealidad

Para calcular la concentración de Cr (VI) en la solución, primero se debe graficar una curva de calibración en el equipo Espectrofotómetro UV/VIS. En la figura 17, se aprecia la representación de la curva de calibración graficada a partir de la concentración de Cr (VI) versus Absorbancia (Ver los datos experimentales en el Anexo 4a). Asimismo, en la misma figura se observa la ecuación de la recta y el coeficiente de determinación (R^2) el cual tiene un valor de 0.99998, lo que sugiere un buen ajuste de los datos a la recta.

Figura 17

Curva de calibración



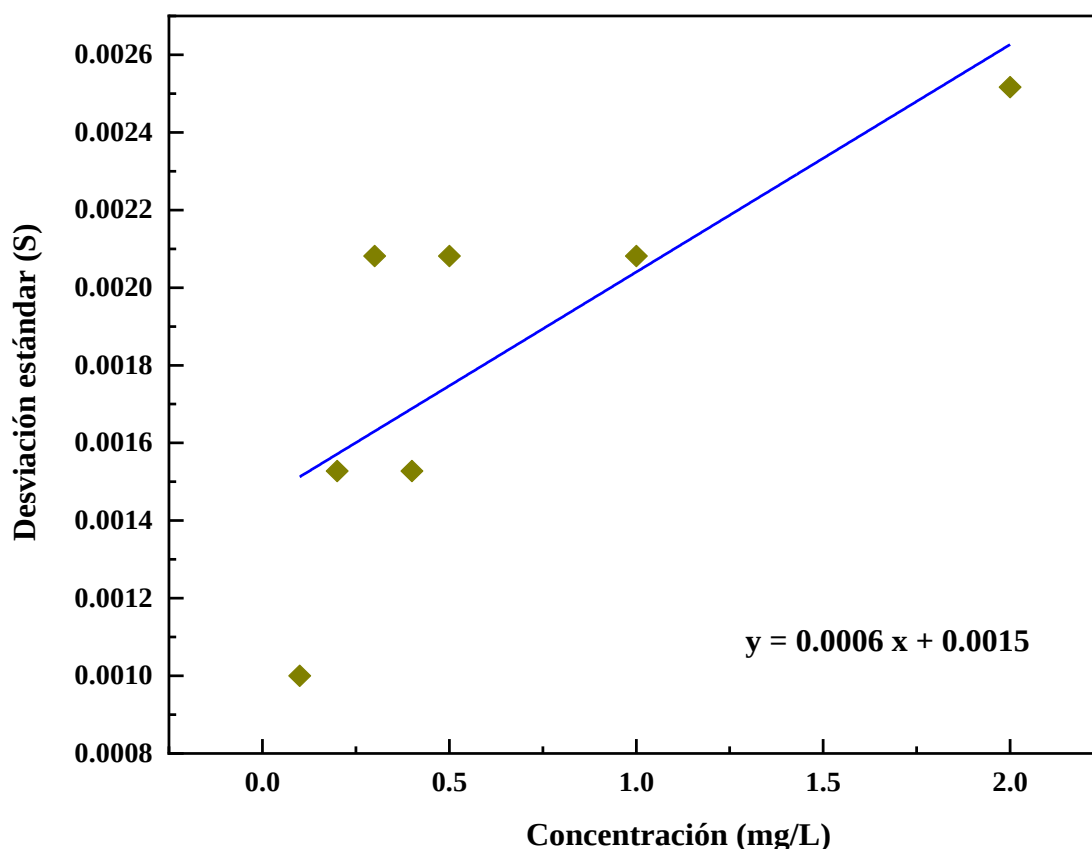
Límite de detección y cuantificación

La figura 18 muestra la representación gráfica de la desviación estándar versus concentraciones de Cr (VI) (Ver los datos experimentales en el Anexo 4a); a partir de ello se obtiene un límite de detección de 0.0007 mg/L y un límite

de cuantificación de 0.0069 mg/L; lo que indica que valores inferiores a estas concentraciones no son detectables ni cuantificables con el método utilizado y el nivel de precisión no sería aceptable (Ver el procedimiento de cálculo en el Anexo 4b).

Figura 18

Gráfico de la desviación estándar de la curva de calibración



Precisión

Respecto al análisis de precisión realizado en el equipo, en la tabla 13 se observa que los valores de coeficiente de variación obtenidos por los analistas 1 y 2 no superan el 2% del límite establecido para metodologías analíticas, es decir, un coeficiente mayor al 5% sería indicativo de una posible falta de precisión, recomendándose valores no superiores al 2% para la metodología analítica (Guerra & Pineda, 2022). Los resultados presentados cumplen con las especificaciones establecidas para que el método sea confiable en términos de precisión.

Tabla 13*Datos experimentales de precisión*

N° de fiola	Analista 1			Analista 2		
	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Concentración real (25 mg/L)	Absorbancia	Concentración (mg/L)	Concentración real (25 mg/L)
1	0.848	1.277	25.236	0.837	1.261	24.908
2	0.852	1.283	25.355	0.83	1.250	24.700
3	0.853	1.285	25.384	0.843	1.270	25.087
4	0.857	1.291	25.503	0.84	1.265	24.998
5	0.851	1.282	25.325	0.837	1.261	24.908
6	0.848	1.277	25.236	0.844	1.271	25.117
7	0.854	1.286	25.414	0.854	1.286	25.414
8	0.846	1.274	25.176	0.863	1.300	25.682
9	0.843	1.270	25.087	0.84	1.265	24.998
10	0.857	1.291	25.503	0.825	1.242	24.551
$\bar{X}$			25.322			25.036
S			0.138			0.325
CV (%)			0.54 %			1.30 %

Nota. $\bar{X}$: promedio, S: desviación estándar, CV (%): coeficiente de variación

4.1.2.2. Diseño experimental

En la tabla 14, se aprecia las capacidades de adsorción de Cr (VI) obtenidas de cada una de las posibles combinaciones de los factores y sus niveles. Además, en la misma tabla, se observan los promedios que se utilizaron para analizar la interacción de factores.

De los resultados mostrados en tabla 14, se puede apreciar que la mayor capacidad de adsorción se presenta a pH = 2, dosis de biosorbente = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L.

Tabla 14*Resultados de la capacidad de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao*

N° Tratamiento	Factores			q _e (mg/g)			
	pH	D (g)	C _o (mg/L)		Réplicas		$\bar{X} \pm S$
1	2	0.5	25	16.06	16.25	16.21	16.17±0.10
2	2	0.5	50	29.46	27.45	29.46	28.79±1.16
3	2	0.5	100	38.65	39.31	39.52	39.16±0.45
4	2	1	25	13.55	14.99	14.72	14.42±0.76
5	2	1	50	22.34	24.70	24.20	23.75±1.24
6	2	1	100	27.77	28.54	28.25	29.48±2.33
7	2	2	25	6.55	6.48	6.70	6.58±0.11
8	2	2	50	19.14	18.64	19.21	19.00±0.31
9	2	2	100	28.16	30.53	27.86	28.85±1.46
10	4	0.5	25	4.24	4.36	3.06	3.89±0.72
11	4	0.5	50	2.56	3.15	1.97	2.56±0.59
12	4	0.5	100	13.98	11.96	13.37	13.10±1.04
13	4	1	25	2.95	3.00	2.51	2.82±0.27
14	4	1	50	3.79	3.69	2.27	3.25±0.85
15	4	1	100	12.95	13.93	14.33	13.74±0.71
16	4	2	25	1.54	1.50	1.36	1.47±0.09
17	4	2	50	3.45	2.78	3.35	3.19±0.36
18	4	2	100	4.71	3.50	3.70	3.97±0.65
19	6	0.5	25	2.08	2.62	1.89	2.20±0.38
20	6	0.5	50	5.31	6.28	6.38	5.99±0.59
21	6	0.5	100	17.75	19.08	17.37	18.07±0.90
22	6	1	25	1.71	1.75	0.85	1.44±0.51
23	6	1	50	3.77	5.99	5.80	5.19±1.23
24	6	1	100	12.50	12.79	12.12	12.47±0.34
25	6	2	25	1.64	1.50	1.59	1.58±0.07
26	6	2	50	3.55	3.86	3.12	3.51±0.38
27	6	2	100	4.44	3.48	3.72	3.88±0.50

Nota. D: dosis, C_o: concentración inicial, q_e: capacidad de adsorción, $\bar{X} \pm S$: Promedio $\pm$ desviación estándar.

Probabilidad normal de los residuos

La figura 19 muestra la gráfica de probabilidad normal de los valores residuales de la capacidad de adsorción del pericarpio de cacao, se aprecia que los datos experimentales se distribuyen homogéneamente en la línea recta, lo que sugiere una distribución normal (Lavado, 2021). Se plantearon las siguientes hipótesis:

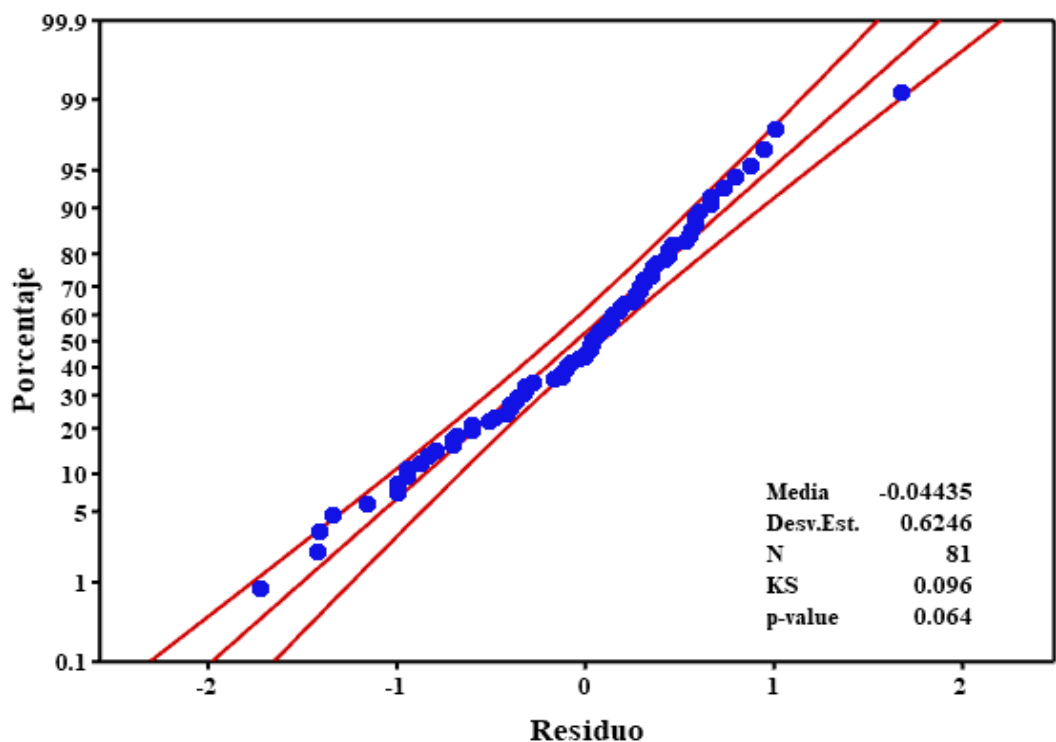
H₀: Los datos no tienen una distribución normal.

H₁: Los datos tienen una distribución normal.

Se acepta la hipótesis alterna y se concluye que los datos tienen una distribución normal, ya que el nivel de probabilidad es mayor al nivel de significancia ($0.064 > 0.05$).

Figura 19

Probabilidad normal de los residuos de la capacidad de adsorción de Cr (VI)



Análisis de varianza (ANOVA)

La tabla 15 muestra el análisis de varianza (ANOVA), donde la significancia de los términos de coeficientes depende del valor P y del valor F. Se

considera estadísticamente significativa cuando el valor de P es menor a 0.05 (Singh & Bhateria, 2020; Jaihan et al., 2022). Se observa que los valores de probabilidad (p-value) de los factores A (pH), B (dosis), C (concentración inicial), y sus interacciones A*B, A*C, B*C y A*B*C son menores al nivel de significancia ($< 0.0001 < 0.05$), por lo que son significativos e influyen en el proceso de adsorción de Cr (VI).

Tabla 15

Análisis de varianza (ANOVA)

Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado Medio	Razón-F	p-value
A: pH	5348.64	2	2674.32	3848.23	<0.0001
B: Dosis	565.81	2	282.91	407.09	<0.0001
C: Concentración inicial	2125.47	2	1062.73	1529.23	<0.0001
A*B	109.34	4	27.33	39.33	<0.0001
A*C	479.13	4	119.78	172.36	<0.0001
B*C	155.74	4	38.94	56.03	<0.0001
A*B*C	175.96	8	22.00	31.65	<0.0001
Error	37.53	54	0.69		
Total	8997.61	80			
R ²				0.99	
Desviación estándar (S)				0.83	
Coeficiente de variación (C.V.)				7.30	

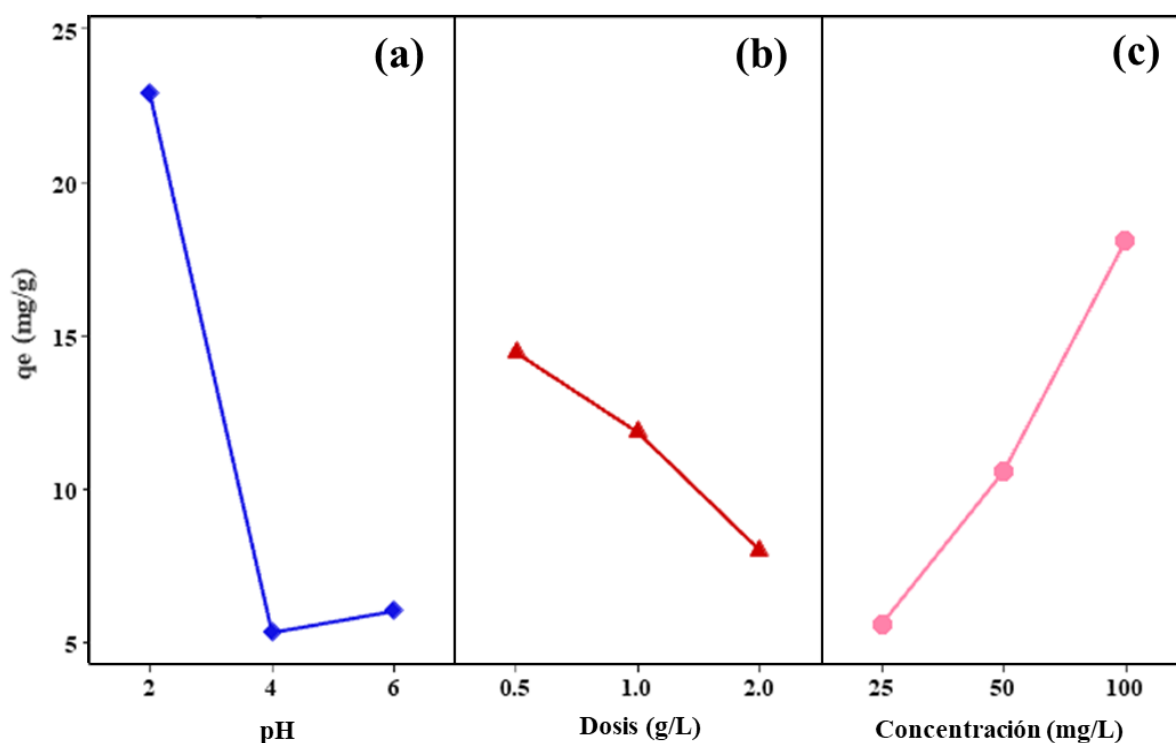
Asimismo, en la tabla 15, se puede observar valores de Razón-F, donde un valor de F alto indica significancia estadística en el proceso (Singh & Bhateria, 2020). Los factores individuales y sus interacciones se enumeran a continuación según su importancia en el proceso de biosorción de acuerdo al valor F: el primer factor más significativo en el proceso de adsorción de Cr (VI) fue el pH (F = 3848.23). El segundo factor fue la concentración inicial de Cr (VI) (F = 1529.23). El tercer factor fue la dosis de biosorbente (F = 407.09). El cuarto factor fue la interacción del pH y concentración inicial de Cr (VI) (A*C) (F = 172.36). El quinto factor fue la interacción de la dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) (B*C) (F = 56.03). El sexto factor fue la interacción del pH y dosis del

biosorbente (A*B) ($F = 39.33$). Por último, fue la interacción triple de los factores A*B*C ($F = 31.65$). Además, el coeficiente de determinación (R^2) es 0.99, la desviación estándar es 0.83 y el coeficiente de variación es 7.30 %, lo que indica que los datos experimentales son homogéneos, por ende, la media es representativa (Tabla 15).

Efectos principales de los factores

Figura 20

Efectos principales de los factores sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI)



En la figura 20, se aprecia los efectos principales de los factores sobre la capacidad de adsorción. Las figuras 20a y 20b muestran que a medida que aumenta el pH y la dosis de biosorbente, la capacidad de adsorción disminuye. En cambio, en la figura 20c, se aprecia que a medida que aumenta la concentración, aumenta la capacidad de adsorción. Entonces, ¿por qué se produce este efecto? A continuación, se explican y se analizan estos efectos:

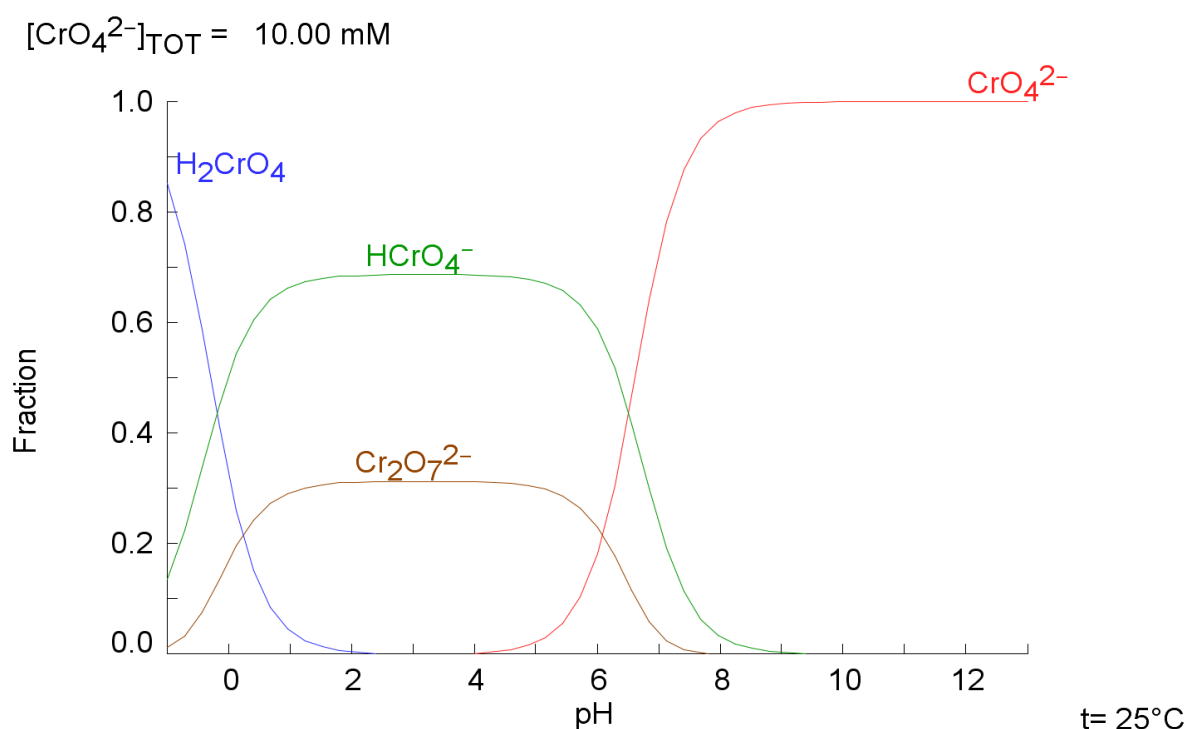
Influencia del pH sobre q_e

El estado de oxidación del cromo y el pH son dos de los parámetros que más afectan el proceso de biosorción (Blázquez et al., 2014). La figura 21 muestra

el diagrama de especiación del Cr (VI) a una concentración de 10^{-2} M (molar) elaborado en el software Spana Diagram versión libre. Se observa que las diferentes especies formadas y sus proporciones relativas dependen del pH. Según Tandon et al. (1984) se distinguen tres regiones de pH para las especies de Cr (VI): (i) a $\text{pH} \leq 0$, se encuentra presente H_2CrO_4 , (ii) a pH de 2 a 6, están presentes HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y (iii) a $\text{pH} > 6$, predomina CrO_4^{2-} .

Figura 21

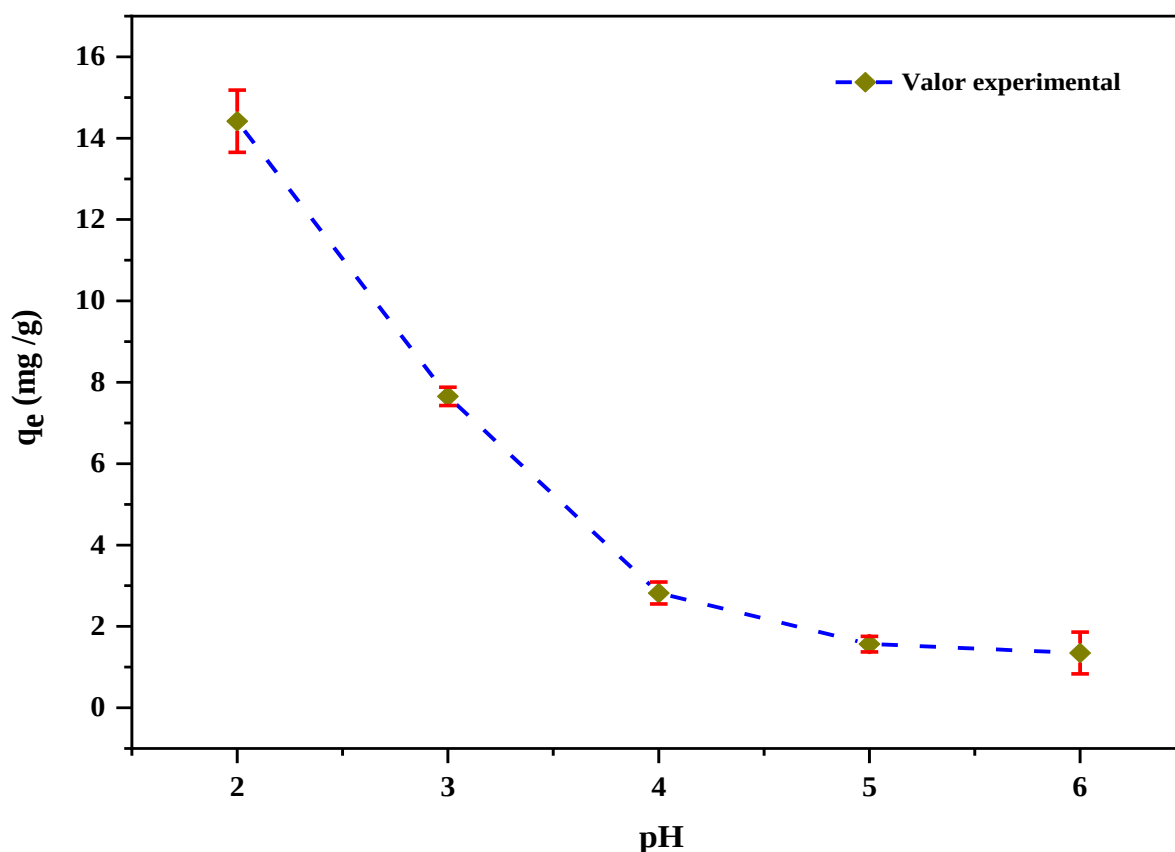
Diagrama de especies del cromo



En la figura 20a se aprecia la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de Cr (VI), donde la mayor capacidad de adsorción de Cr (VI) es a $\text{pH} = 2$ y el aumento del pH provoca una disminución de la capacidad de adsorción. De manera similar, en el estudio adicional realizado sobre el efecto del pH a una dosis = 1 g/L y una concentración inicial de Cr (VI) = 25 mg/L, se observó el mismo efecto (Ver figura 22).

Figura 22

Influencia de pH sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), dosis = 1 g/L, concentración inicial de Cr (VI) = 25 mg/L

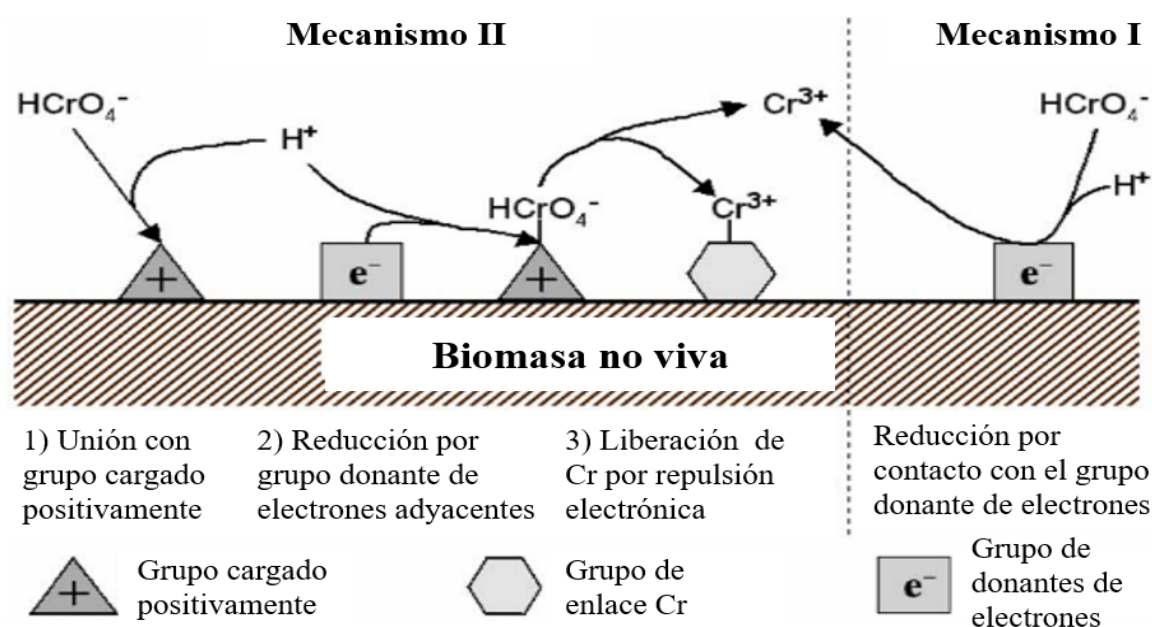


Se observó que el pH_{PZC} del pericarpio de cacao fue de 6.2, lo que indica que a $pH < pH_{PZC}$ la superficie del biosorbente se carga positivamente y cuando el $pH > pH_{PZC}$ se carga negativamente (Ver figura 14). A $pH = 2$, la superficie de biosorbente se carga positivamente debido a la protonación de los grupos activos, creando una fuerte atracción electrostática para los iones Cr (VI) cargados negativamente ($HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$) (Mondal et al., 2019; Ren et al., 2022). Sin embargo, a medida que aumenta el pH, la concentración de H^+ disminuye y la carga superficial del biosorbente se vuelve negativa, lo que impediría la retención de las especies de Cr (VI) debido a la repulsión electrostática (Blázquez et al., 2014; Mondal et al., 2019; Li et al., 2021; Narayanasamy et al., 2022; Ren et al., 2022). Aunque esta explicación puede parecer satisfactoria, no lo es. Es así que, Park et al. (2005), Verma et al. (2021) y Pertile et al. (2021) señalan que la atracción electrostática (adsorción aniónica) en un ambiente ácido no sería el mecanismo suficiente para comprender la eliminación de Cr (VI) de una solución, sino que la reducción acoplada a la adsorción sería otro mecanismo, por lo que propusieron dos mecanismos de biosorción para el Cr (VI), como se muestra en la figura 23: Mecanismo I (reducción directa), el Cr (VI) se reduce directamente

a Cr (III) en la fase acuosa por contacto con los grupos donantes de electrones del biosorbente; Mecanismo II (reducción indirecta) ocurre en tres etapas: (i) adsorción aniónica, donde el Cr (VI) con carga negativa se une a grupos cargados positivamente en la superficie del biosorbente (grupos amino y carboxilo); (ii) el Cr (VI) se reduce a Cr (III) mediante grupos donantes de electrones adyacentes y (iii) liberación de iones de Cr (III) debido a las fuerzas de desprendimiento o repulsión electrostática entre el Cr (III) y la superficie del biosorbente con carga positiva.

Figura 23

Mecanismos de biosorción de Cr (VI)



Nota. Obtenido de Park et al. (2005).

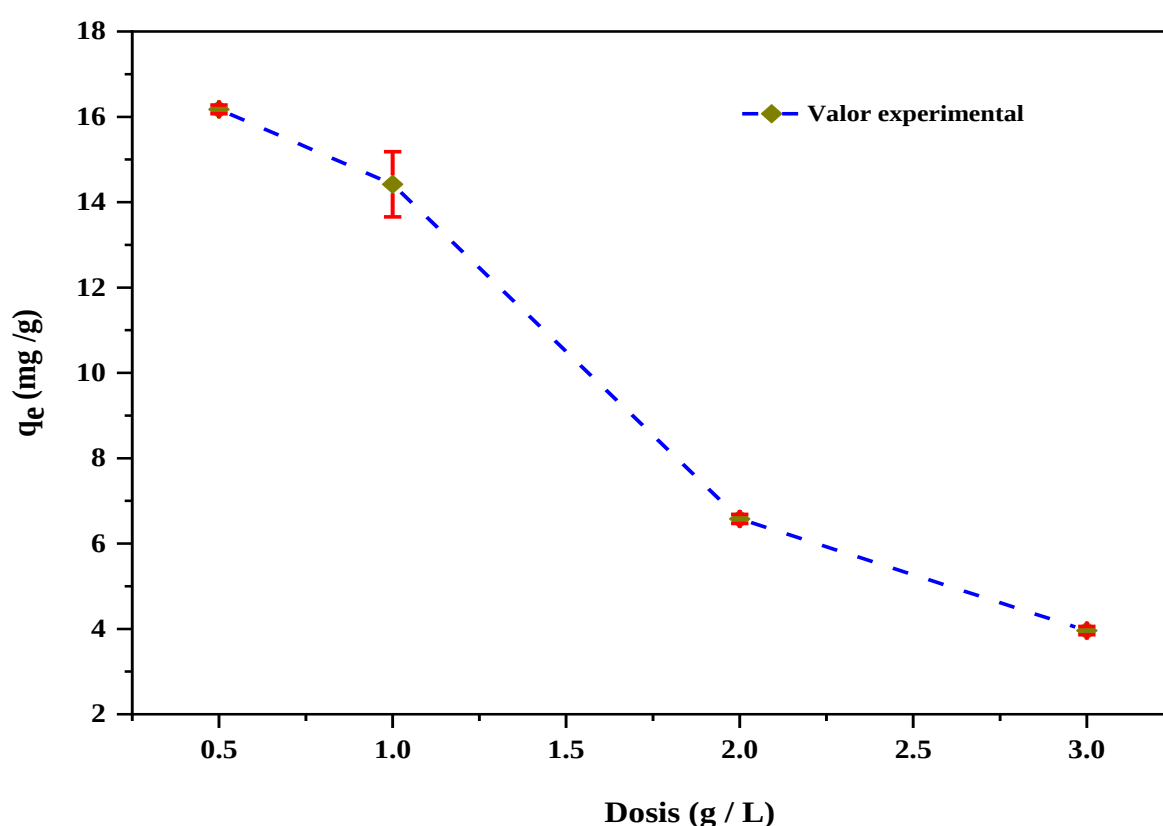
Resultados similares a la presente han sido reportados por Miranda (2019), Pari (2020), Silva (2021), Suganya et al. (2019) y Tejada et al. (2020) que evaluaron la capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando hojas de eucalipto, cáscara de plátano, borra de café, hoja de gliricidia y jacinto de agua respectivamente, donde indican que en condiciones ácidas ($\text{pH} < 2.5$) existe una mayor capacidad de adsorción de Cr (VI).

Influencia de la dosis del biosorbente sobre q_e

En la figura 20b se observa que existe una mayor capacidad de adsorción con una dosis de biosorbente de 0.5 g/L. Asimismo, en el estudio complementario realizado sobre el efecto de la dosis del biosorbente a $\text{pH} = 2$ y concentración inicial de $\text{Cr (VI)} = 25 \text{ mg/L}$ se observó el mismo efecto (Ver figura 24). Esto indica que la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta la dosis del biosorbente (Dávila, 2017).

Figura 24

Influencia de la dosis de biosorbente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), $\text{pH} = 2$, concentración inicial de Cr (VI) = 25 mg/L



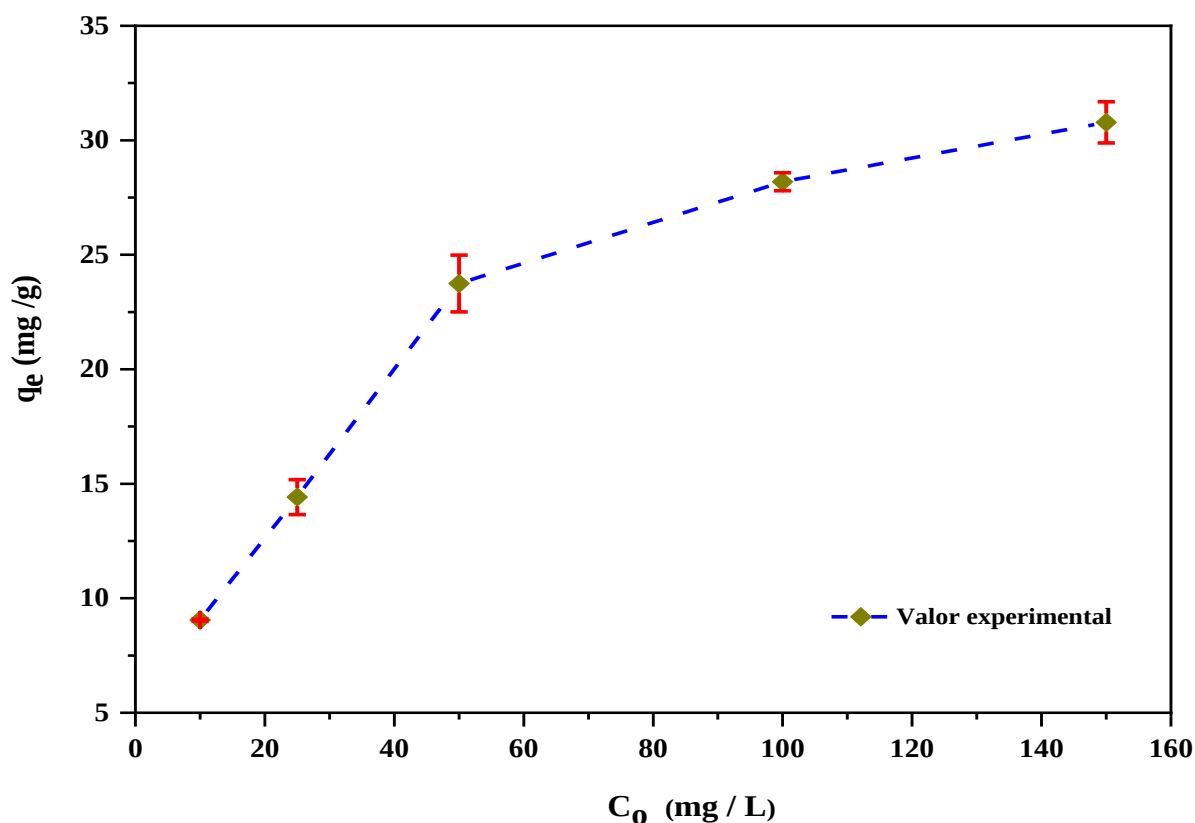
Este comportamiento, según Nemgne et al. (2022) se debe a la interacción de diversos factores, como la disponibilidad de soluto, la interferencia entre los sitios de unión y las interacciones electrostáticas entre el biosorbente y los iones de Cr (VI) . Asimismo, Daffalla (2023) señala que la disminución de la capacidad de adsorción al aumentar la dosis del biosorbente se debe a la baja disponibilidad iones de Cr (VI) en la solución, ya que los sitios activos no se saturan durante el proceso.

Resultados similares reportaron Suganya et al. (2019) y Li et al. (2021), quienes utilizaron *Gliricidia sepium* (0.1 a 0.6 g/L) y cáscara de litchi (2 a 6 g/L) respectivamente, como biosorbente novedoso para adsorber iones de Cr (VI) de soluciones acuosas; señalan que a medida que aumenta la dosis de biosorbente, la capacidad de adsorción disminuye gradualmente, por lo que utilizaron la dosis mínima en sus experimentos de biosorción.

Influencia de la concentración inicial de Cr (VI) sobre q_e

Figura 25

Influencia de concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), dosis = 1 g/L, pH = 2



La figura 20c muestra la influencia de la concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción, se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de Cr (VI), aumenta la capacidad de adsorción, se obtuvo una mayor capacidad de adsorción a una concentración de 100 mg/L. De igual manera, en el estudio adicional realizado sobre el efecto de la concentración

inicial de Cr (VI) a pH = 2 y dosis del biosorbente = 1 g/L, se observó el mismo efecto (Ver figura 25). Vaddi et al. (2022) señalan que este comportamiento se debe al aumento de iones de Cr (VI) en la interacción con la superficie del biosorbente. Asimismo, Ren et al. (2022) señalan que a concentraciones más altas existe mayor fuerza impulsora para superar la resistencia a la transferencia de masa entre los iones metálicos y el biosorbente. Además, Narayanasamy et al. (2022) afirma que la capacidad de adsorción a menores concentraciones de Cr (VI) sería menor debido a la falta de disponibilidad de iones Cr en lugar de los sitios de adsorción, en cambio, la capacidad de adsorción será mayor a concentraciones más altas debido a la prevalencia de una mayor cantidad de iones Cr no adsorbidos. Resultado similar a la presente reportaron Li et al. (2021) y Bhattarai et al. (2022).

Interacción de los factores

Según Pardo et al. (2007) existe interacción entre dos factores cuando el efecto de uno de ellos sobre la variable dependiente no es el mismo en todos los niveles del otro factor. De manera similar, Garrido (2008) afirma que existe interacción cuando la diferencia entre las medias de las casillas de la misma columna y fila no es igual que la diferencia entre sus medias marginales correspondientes. Asimismo, existe interacción cuando las líneas formadas en el gráfico de interacción no son paralelas (Minitab[®], 2021).

A continuación, se analiza y se discute las interacciones de los factores y sus efectos sobre la capacidad de adsorción según los investigadores antes citados, utilizando también las medias de capacidad de adsorción (Tabla 14) y el análisis de varianza (Tabla 15). La tabla 16 muestra la notación de las medias de q_e de las casillas y de sus marginales. Asimismo, las medias de los factores principales, de sus interacciones doble y triple se muestran en el Anexo 8.

Tabla 16

Notación de medias de la capacidad de adsorción en un diseño factorial 3³

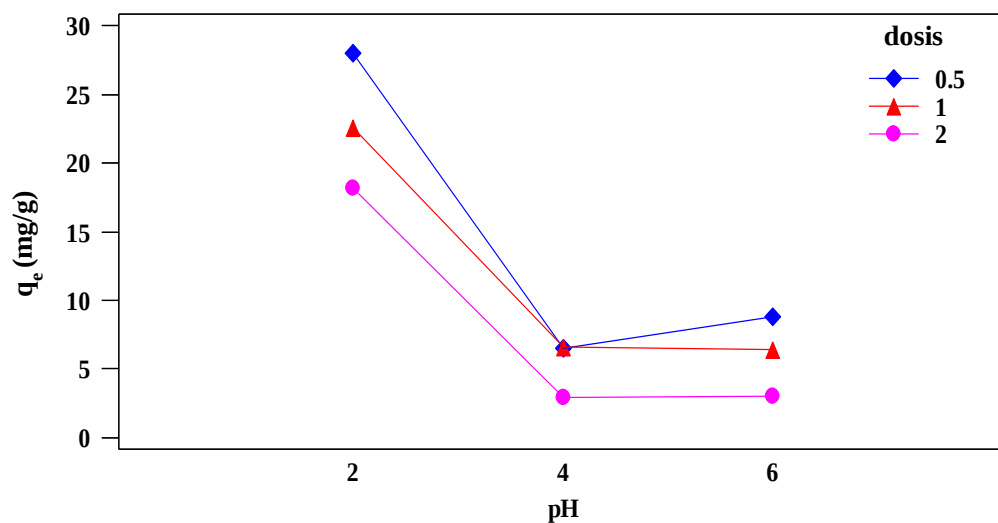
Concentración inicial de Cr (VI)										
pH	25			50			100			μ
	Dosis			Dosis			Dosis			
	0.5	1	2	0.5	1	2	0.5	1	2	
2	16.17	14.42	6.58	28.79	23.75	19.00	39.16	29.48	28.85	22.91
4	3.89	2.82	1.47	2.56	3.25	3.19	13.10	13.74	3.97	5.33
6	2.20	1.44	1.58	5.99	5.19	3.51	18.07	12.47	3.88	6.04
μ	7.42	6.23	3.21	12.45	10.73	8.57	23.44	18.56	12.23	11.43
	5.62			10.58			18.08			

Nota. Medias de las casillas (*números en cursiva*), μ: Medias marginales (**números en negrita**), Media global (número de color rojo).

Interacción del pH * dosis del biosorbente (A*B)

Figura 26

*Interacción del pH*dosis del biosorbente*



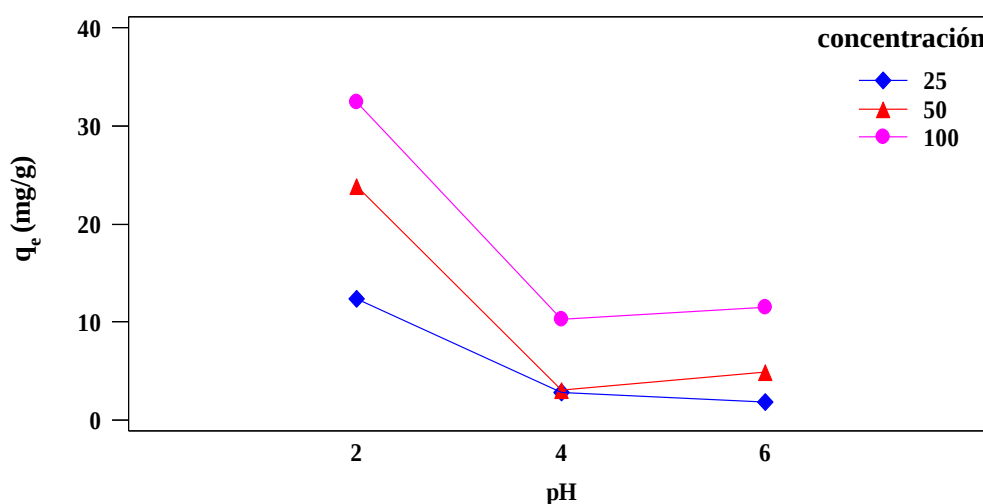
En la tabla 16, se aprecia que la diferencia de las medias de las casillas del pH y de la dosis del biosorbente difieren de la diferencia de sus medias marginales. Asimismo, la figura 26 muestra la interacción del pH y la dosis del biosorbente ($A*B$) sobre la capacidad de adsorción, se observa que las líneas no son paralelas, lo que indica que hay interacción entre los factores. Este efecto de interacción indica que la relación entre el pH y la capacidad de adsorción depende de la dosis de biosorbente. Por ejemplo, si utilizamos 0.5 g de biosorbente a pH 2, obtendremos una alta capacidad de adsorción. Sin embargo, si utilizamos 2 g de biosorbente a pH 6, obtendremos una baja capacidad de adsorción. Por tanto, la interacción de $A*B$ es significativa ($p < 0.0001$).

Interacción del pH * concentración inicial ($A*C$)

En la tabla 16, se aprecia que la diferencia de las medias de las casillas del pH y la concentración inicial difieren de la diferencia de sus medias marginales. Además, la figura 27 muestra la interacción del pH y la concentración inicial de Cr (VI) ($A*C$) sobre la capacidad de adsorción; se observa que las líneas no son paralelas, lo que indica que existe interacción entre los factores. Este efecto de interacción indica que la relación entre el pH y la capacidad de adsorción depende de la concentración inicial de Cr (VI). Se logra una alta capacidad de adsorción alta cuando la solución contiene 100 mg/L de Cr (VI) a pH 2. Sin embargo, la capacidad de adsorción disminuye a medida que la concentración disminuye y el pH aumenta. Por lo tanto, la interacción de $A*C$ es significativa ($p < 0.0001$).

Figura 27

*Interacción del pH * concentración inicial de Cr (VI)*

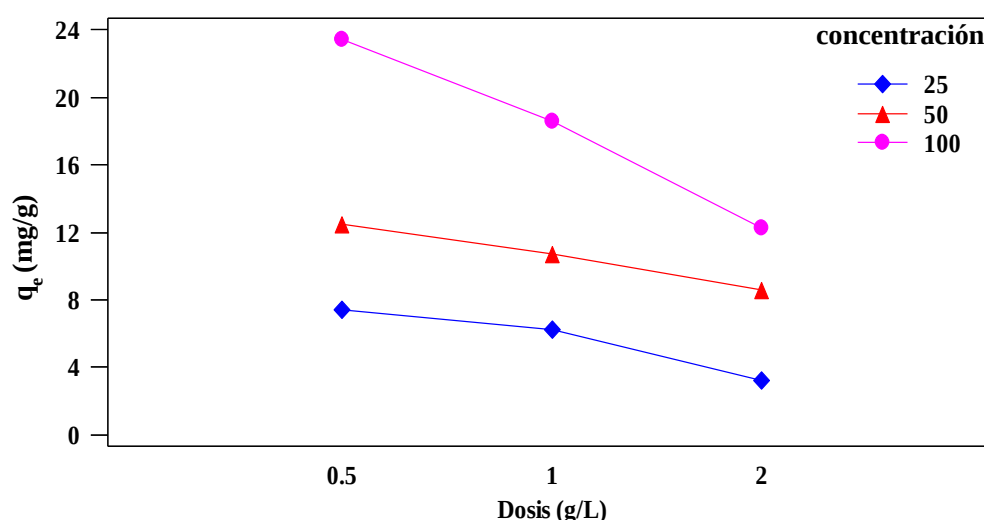


Interacción de la dosis del biosorbente * concentración inicial (B*C)

En la tabla 16, se aprecia que la diferencia de las medias de las casillas de la dosis del biosorbente y la concentración inicial difieren de la diferencia de sus medias marginales. Asimismo, la figura 28 muestra la interacción de la dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) (B*C) sobre la capacidad de adsorción, se observa que las líneas no son paralelas, lo que indica que existe interacción entre los factores. Este efecto de interacción indica que la relación la dosis de biosorbente y la capacidad de adsorción depende de la concentración inicial de Cr (VI). Por ejemplo, si utilizamos 2 g de biosorbente y 25 mg/L de Cr (VI), obtendremos una capacidad de adsorción baja, sin embargo, si utilizamos 0.5 g de biosorbente y 100 mg/L de Cr (VI), obtendremos una alta capacidad de adsorción. Por lo tanto, la interacción de B*C es significativa ($p < 0.0001$).

Figura 28

*Interacción de dosis del biosorbente * concentración inicial de Cr (VI)*

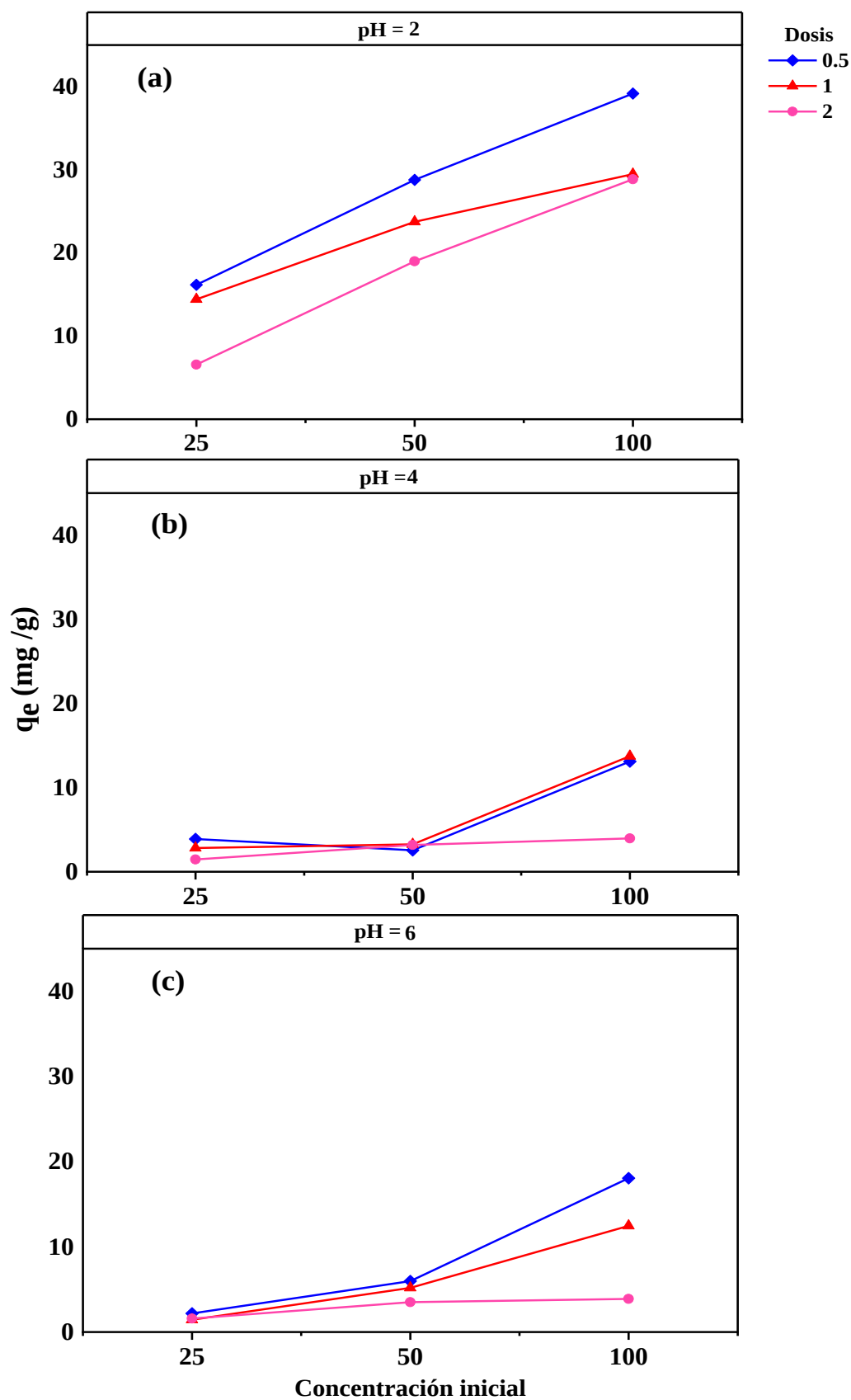


Interacción triple de los factores (A*B*C)

La figura 29 muestra la interacción de pH (A), la dosis de biosorbente (B) y concentración inicial de Cr (VI) (C) sobre la capacidad de adsorción; se observa que el efecto de B y C depende de los niveles de A. Esto indica que el pH es el factor más importante del proceso de biosorción, ya que la variación de sus niveles tiene un impacto significativo en la capacidad de adsorción. Por lo tanto, la interacción de A*B*C es significativa ($p < 0.0001$).

Figura 29

Interacción triple de los factores



Determinación de niveles óptimos

En la tabla 17, se aprecia los niveles óptimos obtenidos a partir de la optimización de los datos experimentales según el diseño factorial 3^3 , donde existe una mayor capacidad de adsorción a pH = 2, dosis de biosorbente 0.5 = g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L.

Tabla 17

Condiciones óptimas del proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao

Factor \ Nivel	Mínimo	Máximo	Óptimo
pH	2	6	2
Dosis	0.5	2	0.5
Concentración inicial de Cr (VI)	25	100	100
Capacidad de adsorción (q_e)	39.16 mg/g		

Por otro lado, el análisis de varianza y las gráficas de intervalos por factor sobre la capacidad de adsorción se muestran en el Anexo 9. La tabla 18 muestra las comparaciones en parejas de Tukey para el factor pH sobre la capacidad de adsorción de Cr VI, se observa que existe una diferencia significativa entre las medias ($p < 0.001$), donde el pH = 2 es el nivel óptimo.

Tabla 18

Comparaciones en parejas de Tukey para el factor pH

pH	N	Media de q_e	Agrupación
2	27	22.91	A
6	27	6.03	B
4	27	5.33	B

Nota: Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

La tabla 19 muestra las comparaciones en parejas de Tukey para el factor dosis del biosorbente sobre la capacidad de adsorción de Cr VI, se observa que no existe diferencia significativa entre las medias ($p < 0.079$), por lo que la aplicación de la dosis de **0.5, 1 o 2 g** es indistinta, pero se recomienda utilizar una dosis mínima.

Tabla 19

Comparaciones en parejas de Tukey para el factor dosis del biosorbente

Dosis	N	Media de q_e	Agrupación
0.5	27	14.44	A
1	27	11.84	A
2	27	8.00	A

Nota: Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

La tabla 20 muestra las comparaciones en parejas de Tukey para el factor concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de adsorción, se observa que existe una diferencia significativa entre las medias ($p < 0.001$), donde 100 mg/L es el nivel óptimo de concentración inicial.

Tabla 20

Comparaciones en parejas de Tukey para el factor concentración inicial de Cr (VI)

Concentración	N	Media	Agrupación
100	27	18.08	A
50	27	10.58	B
25	27	5.62	B

Nota: Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

4.1.3. Estudio de la isoterma y cinética de biosorción de Cr (VI)

4.1.3.1. Isotherma de adsorción

En la figura 30, se aprecia la isoterma de biosorción de Cr (VI), que resulta de graficar los datos de la biosorción de Cr (VI) en el equilibrio a condiciones experimentales óptimas ($\text{pH} = 2$, dosis de biosorbente = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L) (los datos experimentales se muestran en el anexo 10). Estos datos se ajustaron a las isothermas de Langmuir (línea naranja), Freundlich (línea azul) y Temkin (línea negra) mediante análisis de regresión no lineal (las ecuaciones se muestran en la tabla 11).

Figura 30

Isotherma de adsorción de Cr (VI), $\text{pH} = 2$, dosis = 0.5 g/L , concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L

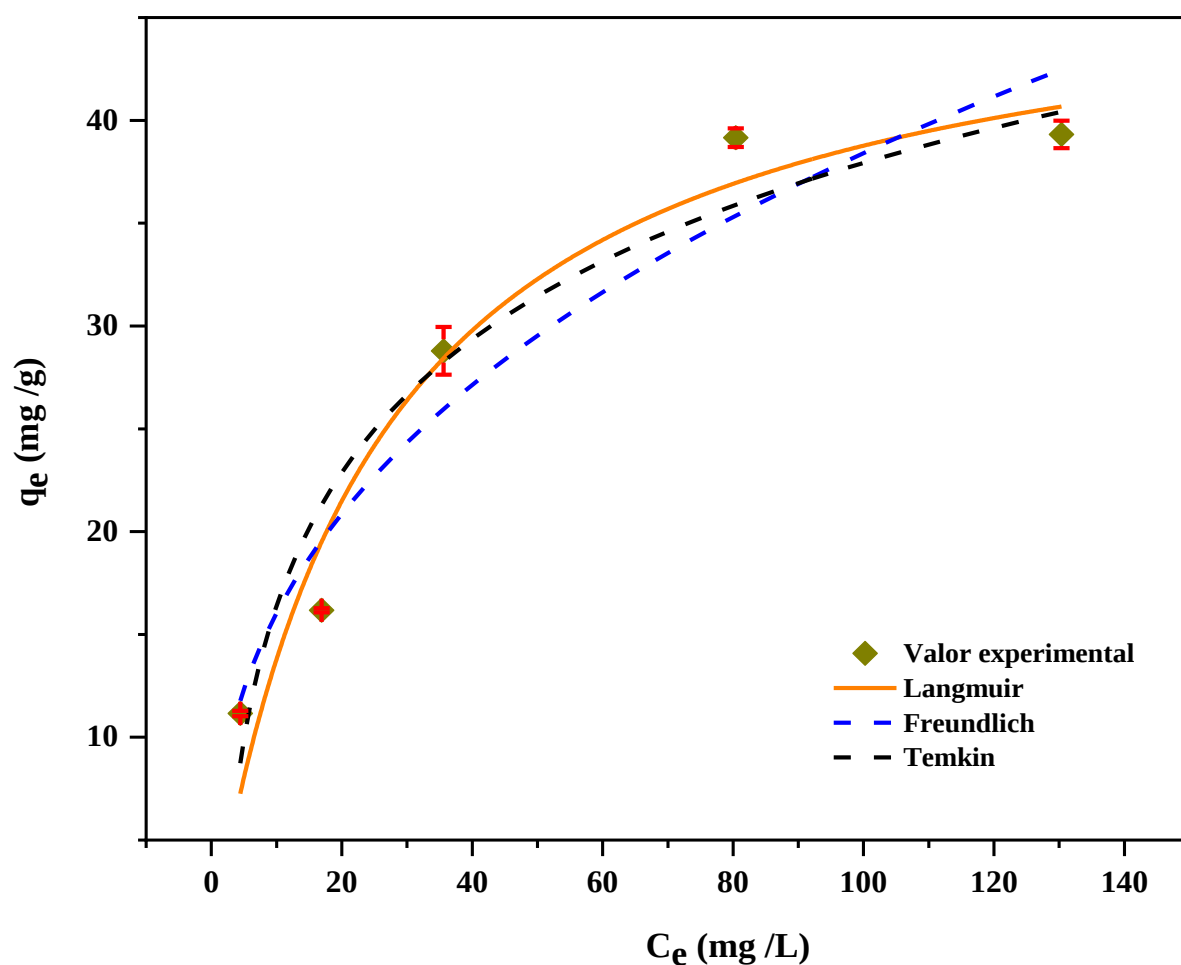


Tabla 21*Parámetros de las isothermas del proceso de adsorción de Cr (VI)*

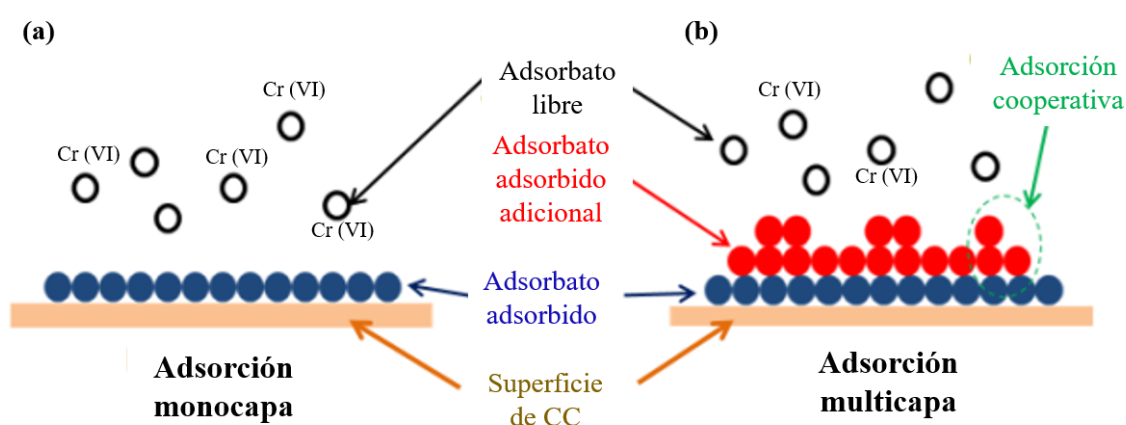
Isotermas	Parámetro	Valor del parámetro
Lagmuir	$q_{\max}$ (mg/g)	48.53
	K_L	0.04
	R_L	0.45
	R^2	0.95
	X^2	11.03
	p-value	0.0008
Freundlich	K_f	6.69
	n	2.64
	R^2	0.93
	X^2	14.77
	p-value	0.0013
Temkin	B_T (J/mol)	9.36
	A_T (L/g)	0.58
	b_T (J/mol)	262.92
	R^2	0.93
	X^2	14.74
	p-value	0.0012

La tabla 21 muestra los parámetros de las isothermas estudiadas obtenidas después de una regresión no lineal, se observa que el coeficiente de determinación (R^2) de la isoterma de Langmuir es el que mejor se ajusta a los resultados experimentales con un R^2 de 0.95 ($p = 0.0008$) y X^2 de 11.03, mientras que la isoterma de Freundlich y Temkin tienen un R^2 de 0.93 y un X^2 mayor al de Langmuir (14.77 y 14.74 respectivamente), por lo que la adsorción de Cr (VI) se daría en monocapa y ocurriría en una superficie homogénea (Pari, 2020), es decir, una vez que un adsorbato ocupa un sitio activo, no puede ocurrir más adsorción en ese sitio y no existe interacción entre las moléculas adsorbidas en

sitios vecinos, tal como se muestra en la figura 31a (Rangabhashiyam et al., 2014; Xie et al., 2021). El valor de K_L (0.04) indica alta afinidad entre el biosorbente y el adsorbato (Pertile et al., 2021). Asimismo, el factor de separación (R_L) obtenido de la isoterma de Langmuir fue 0.45, dicho valor se encuentra entre 0 y 1 ($0 < R_L < 1$) lo que indica que el proceso de adsorción de Cr (VI) por el pericarpio de cacao es favorable (Dani et al., 2020).

Figura 31

Adsorción monocapa y multicapa



Nota. Obtenido de (Gupta et al., 2021)

Además, la constante n (2.64) de la isoterma de Freundlich se encuentra dentro del rango de 2 a 10, lo que indica que la adsorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao podría ser buena y la adsorción física probablemente también contribuiría en el proceso (Kumari et al., 2021; Pertile et al., 2021; Lavado et al., 2023). La constante b_T de la isoterma de Temkin que está asociada con el calor de adsorción es menor a 8000 J/mol lo que indicaría una interacción débil entre el sorbato y el biosorbente (Araújo et al., 2018; Moreira et al., 2019; Mahmoud et al., 2021; Hezam et al., 2022).

Pari (2020) evaluó la capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando cáscara de plátano (*Musa acuminata colla*), donde sus datos en el equilibrio se ajustaron mejor a la isoterma de Langmuir con un R^2 de 0.99. Asimismo, otros investigadores informan que la isoterma de Langmuir describe mejor el proceso de adsorción de Cr (VI) (Mondal et al., 2019; Pant et al., 2022; Daffalla, 2023).

Por otro lado, en la tabla 21, se aprecia que el R^2 de la isoterma de Freundlich es ligeramente menor (-0.02) que el de la isoterma de Langmuir, lo que indica que el proceso de adsorción de Cr (VI) también puede ocurrir en multicapa y en una superficie heterogénea (Figura 31b) (Carvajal & Marulanda, 2020). Es así que, Miranda (2019) y Suganya et al. (2019) evaluaron la capacidad de adsorción de Cr (VI) utilizando hojas de eucalipto (*Globulus labill*) y hoja de *Gliricidia sepium* respectivamente, donde sus resultados del equilibrio de biosorción se ajustaron mejor a la isoterma de Freundlich.

Además, la capacidad máxima de adsorción ($q_{\max}$) de Cr (VI) obtenida de la isoterma de Langmuir fue de 48.53 mg/g. En la tabla 22, se aprecia la comparación de $q_{\max}$ de otros biosorbentes reportados en la literatura. El resultado muestra que la $q_{\max}$ del pericarpio de cacao es mayor a gran parte de los biosorbentes reportados. Esto sugiere que la biomasa del pericarpio de cacao se puede utilizar para el tratamiento eficaz de aguas contaminadas con iones de Cr (VI).

Tabla 22

Capacidad máxima de biosorción de Cr (VI) de diversos biosorbentes

Biosorbente	Condiciones	($q_{\max}$)	Fuente
Cáscara de plátano	Rango de concentración: 10–50 mg/L pH: 2 Dosis: 0.06 g/L Tiempo de contacto: 30 minutos Velocidad de agitación: 200 rpm	36.10	Pari (2020)
Cáscara de litchi	Rango de concentración: 50–100 mg/L pH: 3 Dosis 6 g/L	25.78	Li et al. (2021)
Hojas de eucalipto (<i>Globulus labill</i>)	Rango de concentración: 5.5–52 mg/L pH: 3 Dosis: 3 g/L Tiempo de contacto: 30 minutos Velocidad de agitación: 200 rpm Temperatura: 25°C	16.84	Miranda (2019)

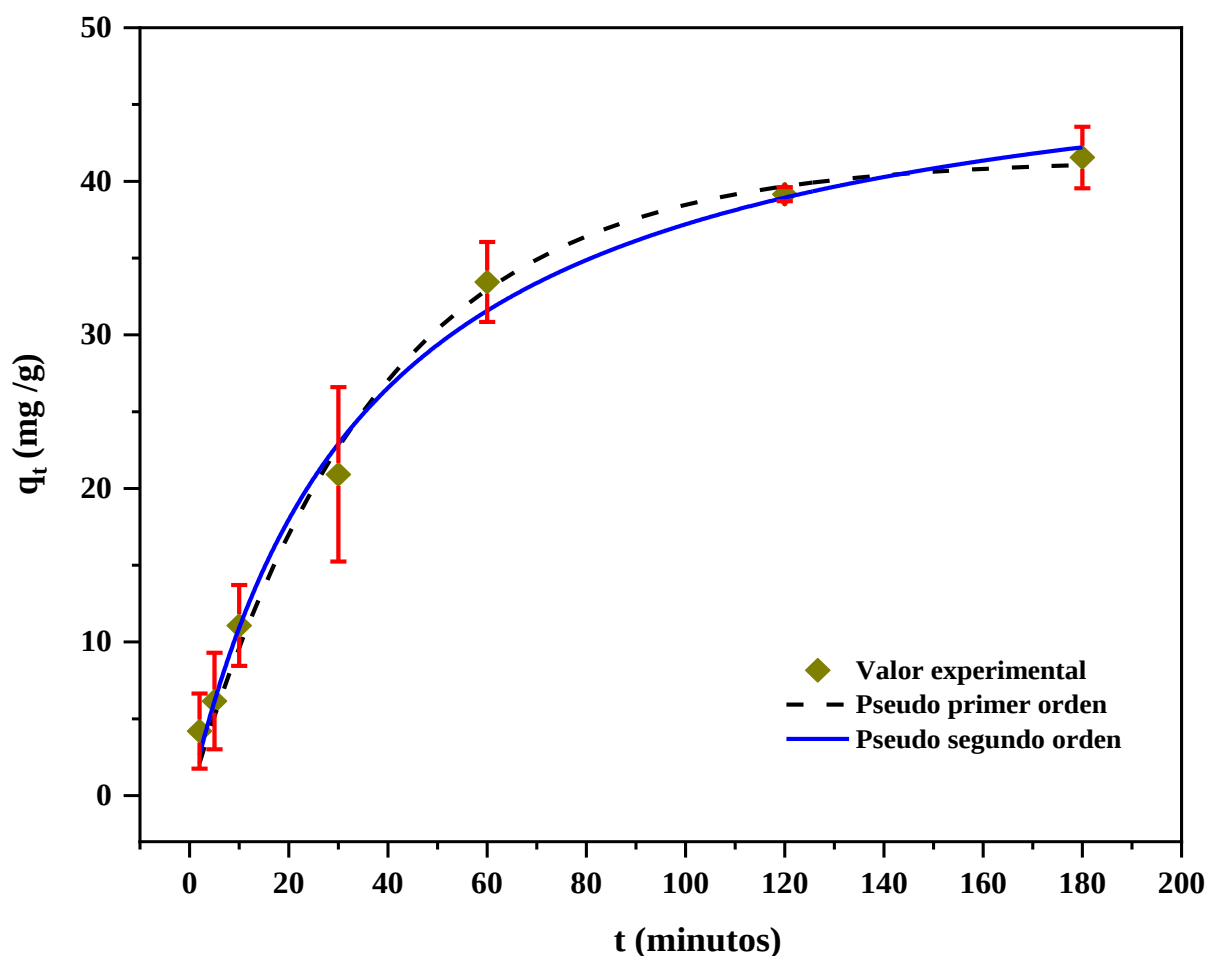
Cáscara de cacao	Rango de concentración: 2.5–15 mg/L pH: 6 Dosis: 5 g/L Diámetro de la partícula: 0.8 mm Tiempo de contacto: 6 horas Velocidad de agitación: 150 rpm Temperatura: 28°C	2.92	Pérez et al. (2020)
Cáscara de naranja	Rango de concentración: 20–100 mg/L pH: 3 Dosis: 2 g/L Diámetro de la partícula: 0.425 mm Tiempo de contacto: 60 minutos Velocidad de agitación: 180 rpm Temperatura 24°C	16.66	Tejada et al. (2015)
Hojas de <i>Tradescantia pallida</i>	Rango de concentración: 50–200 mg/L pH: 2 Dosis: 0.5 g/L Tiempo de contacto: 60 minutos Velocidad de agitación: 250 rpm Temperatura: 35°C	64.67	Sinha et al. (2015)
Pericarpio de cacao	Rango de concentración: 10–150 mg/L pH: 2 Dosis: 0.5 g/L Tiempo de contacto: 120 minutos Velocidad de agitación: 300 rpm	48.53	Este estudio

4.1.3.2. Cinética de adsorción

Para analizar la cinética de biosorción de Cr (VI), se utilizaron los modelos cinéticos de primer (línea negra) y segundo orden (línea azul). En la figura 32, se observa los valores experimentales al graficar tiempo (minutos) versus capacidad de adsorción en el tiempo (q_t) (los datos experimentales se muestran en el anexo 11), donde se aprecia un incremento de la capacidad de adsorción a medida que aumenta el tiempo de contacto; en el intervalo de tiempo de 2 a 60 minutos, se produce un rápido aumento de la capacidad de adsorción, este comportamiento se debería a que durante los primeros minutos los iones de Cr (VI) se adhieren rápidamente a la superficie del biosorbente hasta ocupar gran parte de los sitios activos (Pari, 2020; Datt et al., 2022), sin embargo, después de los 60 minutos, se observa un ligero aumento de la capacidad de adsorción, alcanzando así su equilibrio a los 120 minutos, ya que después de este periodo los sitios activos del biosorbente se agotan (Pant et al., 2022).

Figura 32

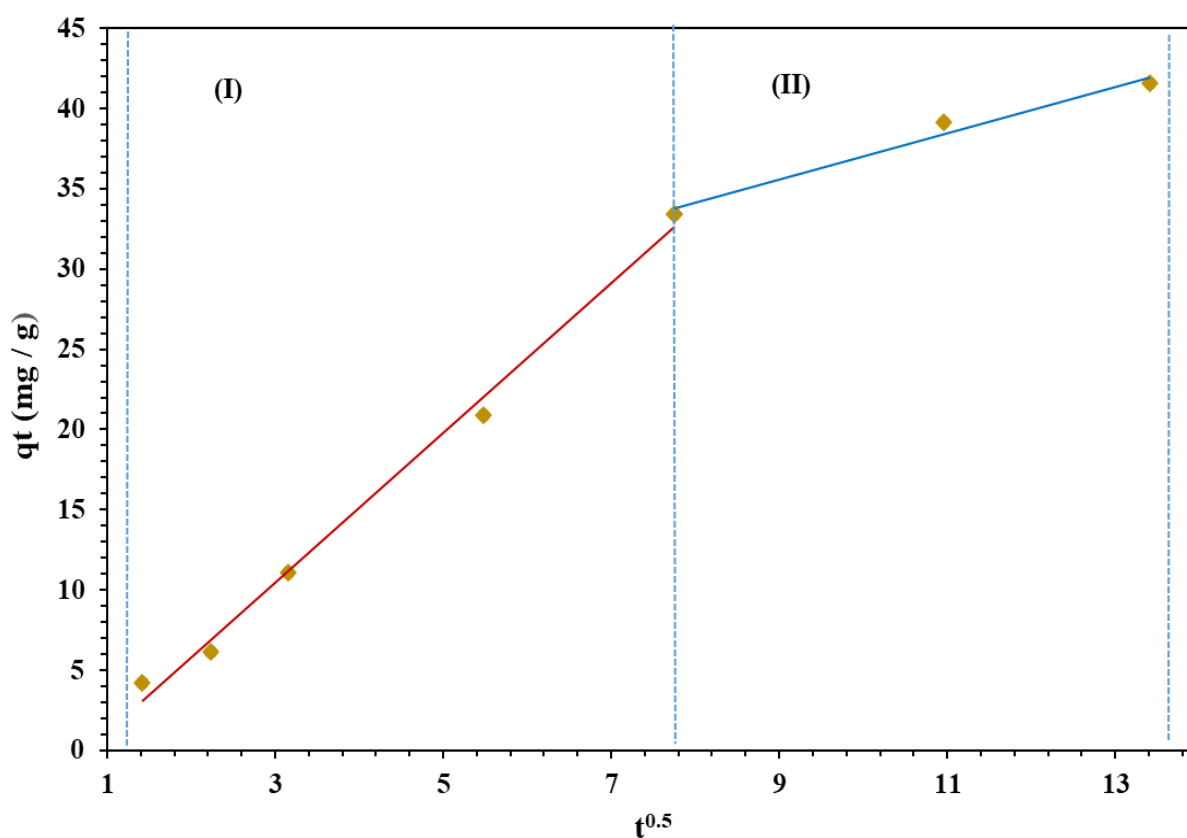
Cinética de adsorción de Cr (VI), pH = 2, dosis = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L



En la figura 33, se aprecia el modelado de los datos experimentales para el modelo de difusión intraparticular de Webber–Morris, donde se pueden distinguir dos etapas, la primera etapa es la difusión externa (I), en el que los iones de Cr (VI) son transportados desde la solución acuosa a la superficie externa del biosorbente (Datt et al., 2022), la segunda etapa corresponde a la difusión intraparticular (II), donde los iones de Cr (VI) se difunden desde la superficie hacia los poros del biosorbente (Lavado et al., 2023). Por otro lado, la línea no pasó a través del origen, lo que indica que la difusión intraparticular no fue el único paso limitante de velocidad del proceso de biosorción (Albadarin et al., 2011; Datt et al., 2022; Lavado et al., 2023).

Figura 33

Difusión intraparticular de Weber Morris sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI), pH = 2, dosis = 0.5 g/L y concentración inicial de Cr (VI) = 100 mg/L



Nota. q_t : capacidad de adsorción, $t^{0.5}$: raíz cuadrada del tiempo, (I): Etapa de difusión externa, (II): Etapa de difusión intraparticular.

Tabla 23

Parámetros cinéticos del proceso de biosorción de Cr (VI)

Modelos cinéticos	Parámetro cinético	Valor del parámetro
Pseudo primer orden	$q_{e,exp}$ (mg/g)	41.54
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	42.55
	k_1 (1/min)	0.03
	R^2	0.98
	X^2	2.25
	p-value	< 0.0001

Pseudo segundo orden	$q_{e,exp}$ (mg/g)	41.54
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	41.41
	k_2	1.19
	R^2	0.99
	X^2	2.08
	p-value	< 0.0001
Difusión intraparticular de Weber–Morris	k_d I	4.67
	R^2	0.99
	k_d II	1.48
	R^2	0.98

La tabla 23 muestra los parámetros cinéticos obtenidos después del ajuste no lineal a los modelos cinéticos. Con respecto al modelo de primer orden se observa que el valor de cantidad adsorbida experimental ($q_{e,exp}$) es inferior (-1.01) al valor de la cantidad adsorbida calculada ($q_{e,cal}$), asimismo, el R^2 para este modelo fue 0.98 ($p < 0.0001$) y un X^2 de 2.25. Por otro lado, se observa que el modelo de pseudo segundo orden tiene un R^2 de 0.99 ($p < 0.0001$) y un X^2 de 2.08, además, los valores de $q_{e,exp}$ y $q_{e,cal}$ de este modelo fueron casi idénticas (± 0.13). Por lo que se asume que el modelo de pseudo segundo orden es el que describe con mayor precisión el proceso de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao, ya que tuvo un R^2 más próximo a la unidad y un X^2 más tendiente a 0 (Gil et al., 2012; Mahdi et al., 2012). Este modelo cinético implica un proceso de quimisorción, es decir, la eliminación del adsorbato se debe a la interacción química entre los iones de Cr (VI) y los grupos funcionales del biosorbente (Jaihan et al., 2022). La atracción electrostática y la reducción acoplada a la adsorción son los mecanismos responsables de la eliminación de Cr (VI) (Pertile et al., 2021; Verma et al., 2021).

Diversos investigadores han informado la misma tendencia cinética para la biosorción de Cr (VI) utilizando cáscara de naranja, durazno y nuez (Pertile et al., 2021), cáscara de cacao (Pérez et al., 2020), cáscara de plátano (Pari, 2020), hojas de eucalipto (Miranda, 2019) y cáscara de litchi (Li et al., 2021).

4.2. Prueba de hipótesis

4.2.1. Prueba de hipótesis de la influencia de los factores

Para la hipótesis planteada:

H₀: El pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) no influyen significativamente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).

H₁: El pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI) influyen significativamente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).

Se acepta la hipótesis alterna, ya que los valores de probabilidad de los factores evaluados (Ver tabla 15): pH, dosis del biosorbente y concentración inicial de Cr (VI), así como sus interacciones dobles y triples son menores a 0.05 ($0.0001 < 0.05$); lo que indica que influyen significativamente sobre la capacidad de adsorción del pericarpio de cacao.

4.2.2. Prueba de hipótesis del ajuste a los modelos matemáticos

Para la hipótesis planteada:

H₀: Los modelos matemáticos que no describen el equilibrio y cinética de biosorción de Cr (VI) es Langmuir y pseudo segundo orden respectivamente.

H₁: Los modelos matemáticos que mejor describen el equilibrio y cinética de biosorción de Cr (VI) es Langmuir y pseudo segundo orden respectivamente.

Las tablas 21 y 23 muestran el análisis de regresión no lineal de los modelos de isoterma y cinética de biosorción de Cr (VI) respectivamente, a un nivel de significancia de 0.05. Se observa que, los valores P de los modelos de isoterma en su mayoría son menores a 0.05, además se observa que el valor R^2 para la isoterma de Langmuir es más cercano a la unidad (0.95) ($p = 0.0008$) y X^2 de 11.03, por lo que se infiere que este modelo es el que mejor describe significativamente la biosorción de Cr (VI) en el equilibrio. Por otro lado, los valores cinéticos se adecuan significativamente al modelo de pseudo segundo orden con un R^2 de 0.99 ($p < 0.0001$) y X^2 de 2.08. En consecuencia, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna.

CONCLUSIONES

- El punto de carga cero de la biomasa de pericarpio de cacao fue de 6.2, lo que indica la carga positiva ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) o negativa ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) de la superficie del biosorbente. Además, mediante el análisis FTIR se identificó los grupos funcionales (O–H, C–H, C=O, C=C, C–O y C–C) presentes en la superficie del pericarpio de cacao que favorecieron el proceso de biosorción de Cr (VI). Las micrografías obtenidas del análisis SEM/EDX mostraron morfologías superficiales irregulares micro rugosas del biosorbente y evidenciaron la presencia de Cr después del proceso de biosorción.
- La capacidad de adsorción del pericarpio de cacao está influenciada por el pH, la dosis de biosorbente y la concentración inicial de Cr (VI); logrando una mayor capacidad de adsorción de Cr (VI) a $\text{pH} < 2.5$, dosis de biosorbente mínima y concentración inicial alta.
- El proceso de biosorción de iones de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao se ajustó mejor a la isoterma de Langmuir con un coeficiente (R^2) de 0.95 ($p = 0.0008$) y X^2 de 11.03, el cual indica que el proceso ocurre en monocapa y en una superficie homogénea con una capacidad máxima de adsorción de 48.53 mg/g. Asimismo, el proceso de biosorción es representado por la cinética de pseudo segundo orden con un coeficiente (R^2) de 0.99 ($p < 0.00$) y X^2 de 2.08, lo que indica que la adsorción de Cr (VI) en el pericarpio de cacao fue un proceso de quimisorción.
- En general, el presente estudio demostró que el pericarpio del cacao es un biosorbente capaz de adsorber iones de Cr (VI) presentes en soluciones acuosas, ya que se caracteriza por la presencia de grupos funcionales (hemicelulosa, celulosa y lignina), con los que se logró una capacidad de adsorción de 39.16 mg/g a $\text{pH} = 2$, dosis de biosorbente = 0,5 g/L y concentración inicial de Cr(VI) = 100 mg/L.

RECOMENDACIONES

- En la presente investigación se realizó los experimentos de biosorción utilizando soluciones sintéticas de Cromo, por lo que se recomienda utilizar el biosorbente para adsorber iones de Cr (VI) de efluentes industriales reales a $\text{pH} < 2.5$.
- Realizar investigaciones utilizando el pericarpio de cacao como biosorbente para la biosorción de otros metales pesados presentes en soluciones sintéticas o en efluentes industriales reales.
- Evaluar la viabilidad de elaboración de filtros a partir del pericarpio de cacao, como siguiente paso para su utilización como biosorbente a nivel industrial.
- Investigar la capacidad de adsorción de residuos de productos agrícolas (caimito, naranja, granadilla, sapote, yuca, plátano y otros) de la Selva Central del Perú para su utilización como biosorbente de Cr (VI) y de otros metales pesados, y así contribuir de manera importante a la economía circular.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adewuyi, A. (2020). *Chemically Modified Biosorbents and Their Role in the Removal of Emerging Pharmaceutical Waste in the Water System*. 1–31. <https://doi.org/10.3390/w12061551>
- Albadarin, A. B., Al-muhtaseb, A. H., Al-laqtah, N. A., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. M. (2011). Biosorption of toxic chromium from aqueous phase by lignin: mechanism, effect of other metal ions and salts. *Chemical Engineering Journal*, 169(1–3), 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.044>
- Andrade, M. (2023). *Determinación de la capacidad de bioadsorción de cromo hexavalente en aguas residuales que provienen de la industria de curtiembres utilizando la cáscara de limón*. Tesis de Pregrado, Universidad Central de Ecuador.
- Apaza, J., & Toribio, I. (2019). *Alternativa de remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando epicarpio de café - Arequipa 2018* [Tesis de Grado, Universidad Privada Autónoma del Sur]. <http://repositorio.upads.edu.pe/xmlui/handle/UPADS/43>
- Araújo, C., Almeida, I., Rezende, H., Marcionilio, S., León, J., & Matos, T. (2018). Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb (II) onto lobeira fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. *Microchemical Journal*, 137, 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009>
- Banchhor, A., Pandey, M., & Kant, P. (2021). *Optimization of Adsorption Parameters for Effective Removal of Hexavalent Chromium Using Simarouba glauca from Aqueous Solution*. 127–144.
- Bermeo, J., & Abril, P. (2021). *Estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción sobre bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz de los fármacos sulfametoxazol, diclofenaco y ciprofloxacina*. Tesis de pregrado, Universidad de Cuenca.
- Bhattarai, K. P., Pant, B. D., Rai, R., Aryal, R. L., Paudyal, H., Gautam, S. K., Ghimire, K. N., Pokhrel, M. R., & Poudel, B. R. (2022). *Efficient Sequestration of Cr (VI) from Aqueous Solution Using Biosorbent Derived from Arundo donax Stem*. 2022(Vi).

- Blázquez, G., Calero, M., Ronda, A., Tenorio, G., & Martín-Lara, M. A. (2014). Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(5), 2754–2760. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.003>
- Cardona, A., Cabañas, D., & Zepeda, A. (2013). Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados , Pb (II) y Zn (II). *Redalyc.Org*, 17(1), 1–9. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46729718001>
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J., & Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>
- Carvajal, E., & Marulanda, L. (2020). *Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales*. 11, 44–55. <https://doi.org/10.21500/20275846.44477>
- Cerdá, E. (2012). Energía obtenida a partir de biomasa. *Cuadernos Económicos De ICE*, 1(83). <https://doi.org/10.32796/cice.2012.83.6036>
- Concha, C., & Garcia, T. (2017). *Análisis de laa concentración de cromo hexavalente (VI) con rrellación al pH en las aguas superficiales de la ciénaga de las quinatas en la ciudad de Cartagena de Indias*. Tesis de Grado, Fundación Univeristaria Tecnológico Comfenalco.
- Correa, O. (2021). Contaminación por Metales Pesados De La Microcuenca Agropecuaria Del Río Huancaray– Perú. *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 87(1), 26–38. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v87i1.320>
- Daffalla, S. (2023). Adsorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Palm Leaf-Derived Biochar: Kinetic and Isothermal Studies. *Separations*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/separations10040260>
- Dani, A., Maryanti, R., Fiandini, M., Ragadhita, R., Usdiyana, D., Anggraeni, S., Raihanah, W., & Mahdi, A. (2020). Synthesis of Carbon Microparticles from Red Dragon Fruit (*Hylocereus undatus*) Peel Waste and Their Adsorption Isotherm Characteristics. *Molekul*, 199–209. <https://doi.org/10.20884/1.jm.2020.15.3.657>

- DAR. (2016). *Propuesta: Aguas Residuales y Sostenibilidad*. 1–23. https://www.dar.org.pe/archivos/docs/agua/propuesta_cl.pdf
- Datt, B., Neupane, D., Ram, D., Chandra, P., Kumar, S., Raj, M., & Raj, B. (2022). *Efficient biosorption of hexavalent chromium from water by modified arecanut leaf sheath*. 8(March). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09283>
- Dávila, C. (2017). *Remoción de cromo (VI) en medio acuoso utilizando el endocarpio del fruto de la Olea europaea (Olivo), aplicando un análisis factorial 2⁴* [Tesis de Pregrado, Universidad Católica de Santa María]. <https://repositorio.ucsm.edu.pe/handle/20.500.12920/6670>
- Duany, S., Arias, T., Bessy, T., & Rodríguez, D. (2022). Bioadsorbentes no convencionales empleados en la remoción de metales pesados. Revisión. *Tecnología Química*, 42(1), 94–113. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852022000100094
- Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I. I., & Ahaneku, I. E. (2022). Review of adsorption isotherms models. *Acta Technica Corviniensis*, 14(4), 87–96. <https://www.researchgate.net/publication/358271705>
- Flores, C., Del Angel, E., Frías, D., & Gómez, A. (2018). Evaluación de parámetros fisicoquímicos y metales pesados en agua y sedimento superficial de la Laguna de las Ilusiones, Tabasco, México. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 9(2), 39–57. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2018-02-02>
- Gadea, R., Romano, D., & Santos, T. (2007). *Sustitución de sustancias disolventes peligrosas*. [http://istas.net/descargas/guia disolventes.pdf](http://istas.net/descargas/guia%20disolventes.pdf)
- Garrido, J. (2008). *La interacción entre factores en el análisis de varianza: errores de interpretación*. https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/1267/16343_garrido_garcia_jesus.pdf?sequence=1
- Gil, J., Muratona, S., Yacanto, P., Soteras, E., Abaca, C., & Sustersic, M. (2012). *Isotermas de adsorción y desorción de agua en leche descremada en polvo*.
- Gök, G., Kocyigit, H., Gök, O., & Celebi, H. (2022). The use of raw shrimp shells in the adsorption of highly polluted waters with Co²⁺. *Chemical Engineering Research and Design*, 186, 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.07.041>

- Gómez, J., & Mero, J. (2019). *Influencia de las condiciones agroclimáticas y suelo sobre la composición bromatológica del pericarpio de cacao fino de aroma (theobroma cacao) en la provincia de manabí* [Tesis de Grado, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí]. <https://siot.ulead.edu.ec/general/contenido/doc/OTM1612962637.pdf>
- Guerra, M., & Pineda, E. (2022). *Validación del método de 1,5-Difenilcarbohidrazida para la determinación de Cromo Hexavalente en agua de consumo humano*. Tesis de Grado, Universidad de El Salvador.
- Gupta, A., Sharma, V., Sharma, K., Kumar, V., Choudhary, S., Mankotia, P., Kumar, B., Mishra, H., Moulick, A., Ekielski, A., & Kumar, P. (2021). *A Review of Adsorbents for Heavy Metal Decontamination : Growing Approach to Wastewater Treatment*. <https://doi.org/10.3390/ma14164702>
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*.
- Haddad, P. R. (2005). *Ion exchange*. 440. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00283-1>
- Heredia, S. (2015). *Estudio del efecto de las condiciones de los tratamientos químicos en el proceso de obtención de andamios porosos para aplicaciones biomédicas* [Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral]. <http://www.dspace.espol.edu.ec/xmlui/handle/123456789/38269>
- Hernández, R., Fernandez, C., & Baptista, M. (2014). Metodología de la Investigación. In *Mc Graw Hill Education*. <https://www.uca.ac.cr/wp-content/uploads/2017/10/Investigacion.pdf>
- Hezam, A., Yub, N., Mahmoud, M., Al-Fakih, A., Saeed, A., & Kolawole, H. (2022). Removal of cadmium from aqueous solution by optimized rice husk biochar using response surface methodology. *Ain Shams Engineering Journal*, 13(1), 101516. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2021.06.002>
- IDEAM. (2020). Instructivo de confirmación o validación de métodos analíticos. *Laboratorio De Calidad Ambiental Del IDEAM*, 14. <http://sgi.ideam.gov.co/documents/412030/35488871/M-S-LC-I038+INSTRUCTIVO+DE+CONFIRMACIÓN+O+VALIDACIÓN+DE+MÉTODOS+ANALÍTICOS+v3.pdf/cd82e785-16f2-4ffa-b965-4614a9808f38?version=1.0>

- INIA. (2019). *Manual de manejo agronómico del cultivo de cacao nativo (Theobroma cacao L.) en la región Loreto*. www.inia.gob.pe
- Jaihan, W., Mohdee, V., Sanongraj, S., Pancharoen, U., & Nootong, K. (2022). Biosorption of lead (II) from aqueous solution using Cellulose-based Bio-adsorbents prepared from unripe papaya (*Carica papaya*) peel waste: Removal Efficiency, Thermodynamics, kinetics and isotherm analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(7), 103883. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103883>
- Kennedy, K. K., Maseka, K. J., & Mbulo, M. (2018). *Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals*. 355–369. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027>
- Kumari, B., Tiwary, R. K., Yadav, M., & Singh, K. M. P. (2021). Nonlinear regression analysis and response surface modeling of Cr (VI) removal from synthetic wastewater by an agro-waste *Cocos Nucifera*: Box-Behnken Design (BBD). *International Journal of Phytoremediation*, 23(8), 791–808. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1858399>
- Lavado-Meza, C., De la Cruz-Cerrón, L., Lavado-Puente, C., Angeles-Suazo, J., & Dávalos-Prado, J. Z. (2023). Efficient Lead Pb(II) Removal with Chemically Modified *Nostoc commune* Biomass. *Molecules*, 28(1), 1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules28010268>
- Lavado, C. (2021). *Biosorción de plomo de aguas contaminadas usando biomasa modificada químicamente del Nostoc commune* [Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Centro del Perú]. https://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12894/7538/T010_40259792_D.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Lavado, C., De la Cruz, L., Asencios, Y., Francielle, F., & Dávalos, J. (2023). Alkaline Modification of Arabica-Coffee and Theobroma-Cocoa Agroindustrial Waste for Effective Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions. *Molecules*, 28(2). <https://doi.org/10.3390/molecules28020683>
- Lavado, C., De la Cruz, L., Cisneros, G., De la Cruz, A. H., Angeles-Suazo, J., & Dávalos-Prado, J. Z. (2023). Arabica-coffee and teobroma-cocoa agro-industrial waste biosorbents, for Pb(II) removal in aqueous solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2), 2991–3001. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-22233-3>

- León, M. (2012). *Planta de producción de carbón activado de cáscaras de nueces, para aplicaciones en hidrometalurgia del oro* [Tesis de Pregrado, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso]. http://opac.pucv.cl/pucv_txt/txt-6000/UCF6469_01.pdf
- Li, L., Cao, G., & Zhu, R. (2021). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by a litchi shell-based adsorbent. *Environmental Research*, 196(Vi), 110356. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110356>
- Long, W., Peydayesh, M., Mezzenga, R., & Miserez, A. (2022). Plant-based amyloids from food waste for removal of heavy metals from contaminated water. *Chemical Engineering Journal*, 445(February), 136513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136513>
- López, Y., Cunias, M., & Carrasco, Y. (2020). El cacao peruano y su impacto en la economía nacional. *Universidad y Sociedad*, 68(1), 1–12. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S2218-36202020000300344
- Machado, S. (2017). *Análisis del proceco de biosorción de Cobre presente en efluentes líquidos utilizando Bagazo de caña de azúcar y Cascara de cacao* [Tesis de Pregrado, Universidad de Cuenca]. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/28370>
- Mahdi, H., Gordon, M., Mohammad, S., Afshin, M., & Mehri, A. (2012). Prediction of optimum adsorption isotherm : comparison of chi-square and Log-likelihood statistics. *Desalination and Water Treatment*, 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708202>
- Mahmoud, A. E. D., Fawzy, M., Hosny, G., & Obaid, A. (2021). Equilibrium, kinetic, and diffusion models of chromium(VI) removal using *Phragmites australis* and *Ziziphus spina-christi* biomass. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18(8), 2125–2136. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02968-7>
- MIDAGRI. (2022). Observatorio de Commodities Cacao. *Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego*, 1–22. <https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/3561419/CommoditiesCacao%3Aene-mar2022.pdf>
- Minitab®. (2021). *Interpretar los resultados clave para gráficas factoriales*. <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/using-fitted-models/how-to/factorial-plots/interpret-the-results/key-results/>

- Miranda, N. (2017). *Biosorción de cromo Cr (VI) de soluciones acuosas por la biomasa residual de hojas de eucalipto (Globulus labill)*. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional del Antiplano.
- Miranda, N. (2019). Biosorción de cromo Cr (VI) de soluciones acuosas por la biomasa residual de hojas de eucalipto (Globulus labill). *Revista Didáctica de Las Ciencias Naturales-UNA*, 1(1), 20–32. <http://revistas.unap.edu.pe/journal/index.php/RCCNN/article/view/250/255>
- Mishra, S., Chen, S., Dattatraya, G., Ganesh, R., Fernando, L., Ferreira, R., Bilal, M., & Naresh, R. (2020). Reduction of hexavalent chromium by Microbacterium paraoxydans isolated from tannery wastewater and characterization of its reduced products. *Journal of Water Process Engineering, October*, 101748. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101748>
- Molina, L. (2019). *Estudio de la separación y concentración de elementos lantánidos livianos, lantano, cerio, praseodimio, neodimio y samario mediante metodologías alternativas: membranas líquidas y nanopartículas magnéticas funcionalizadas*. [Tesis de doctorado, Universidad de Chile]. <https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/172808>
- Molina, N., Aguilar, P., & Cordovez, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. 8(1), 77–88. <https://ciencia.lasalle.edu.co/svo/vol8/iss1/8/>
- Mondal, N. K., Basu, S., Sen, K., & Debnath, P. (2019). Potentiality of mosambi (Citrus limetta) peel dust toward removal of Cr(VI) from aqueous solution: an optimization study. *Applied Water Science*, 9(4), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0997-6>
- Montgomery, D. (2004). Diseño y análisis de experimentos. In *Limusa Wiley*.
- Moreira, V. R., Lebron, Y. A. R., Lange, L. C., & Santos, L. V. S. (2019). Simultaneous biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) onto a brown macroalgae Fucus vesiculosus : Mono- and multi-component isotherms , kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Management*, 251(May), 109587. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109587>
- Murga, L., & González, O. (2020). Evaluación de metales pesados en ríos y truchas Oncorhynchus mykiss de la región Pasco, Perú. *Revista Iberoamericana Ambiente & Sustentabilidad*, 3(2), 32–48. <https://doi.org/10.46380/rias.v3i2.93>

- Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J., Umar, M., Abdulhamid, Z., & Muhammad, A. (2021). Adsorption Kinetics and Isotherm Models : A Review. *CaJoST*. <https://dx.doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>
- Naciones Unidas. (2018). *La Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible: Una oportunidad para América Latina y el Caribe*. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/24/S1801141_es.pdf
- Narayanasamy, S., Sundaram, V., Sundaram, T., & Vo, D. V. N. (2022). Biosorptive ascendancy of plant based biosorbents in removing hexavalent chromium from aqueous solutions – Insights into isotherm and kinetic studies. *Environmental Research*, 210(January), 112902. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.112902>
- Nemgne, M. N., Kouteu, A. N., Tchuifon, D., Ngakou, S. C., Nche, G., & Gabche, A. S. (2022). Modeling of Tartrazine Dye Adsorption onto Treated and Untreated Cocoa Shell by Non-Linear Regression Methods. 10, 1–10. <https://doi.org/10.35248/2329-6798.22.10.383.Citation>
- Ni, Z., Song, Z., Bi, H., Jiang, C., Sun, H., Qiu, Z., He, L., & Lin, Q. (2023). The effect of cellulose on the combustion characteristics of coal slime : TG-FTIR, principal component analysis, and 2D-COS. *Fuel*, 333(P2), 126310. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126310>
- Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Mager Stellman, J., Osinsky, D., Markkanen, P., & Dinman, B. D. (2001). Metales: propiedades quimicas y toxicidad. *Enciclopedia de Salud y Seguridad En El Trabajo*, 1–76.
- Nursiah, C., Desvita, H., Elviani, E., Farida, N., & Muslim, A. (2023). Adsorbent Characterization from Cocoa Shell Pyrolysis (*Theobroma cacao L*) and its Application in Mercury Ion Reduction. 24(6), 366–375.
- OEFA. (2014). Fiscalización ambiental en aguas residuales. *Organismo de Evaluacion y Fiscalizacion Ambiental*, 36. https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827
- Oliveira, H. (2012). Chromium as an Environmental Pollutant : Insights on Induced Plant Toxicity. 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/375843>
- Pabón, S., Benítez, R., Sarria, R., & Gallo, J. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería*, 14(27), 9–18. <https://doi.org/10.31908/19098367.1734>

- Pant, B., Neupane, D., Paudel, D., Lohani, C., Gautam, S., Pokhrel, M., & Poudel, B. (2022). Efficient biosorption of hexavalent chromium from water by modified arecanut leaf sheath. *Heliyon*, 8(4). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09283>
- Pardo, A., Garrido, J., Miguel, R., & San Martín, R. (2007). La interacción entre factores en el análisis de varianza: errores de interpretación. *Psicothema*, 19(2), 343–349. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=72719224>
- Paredes, M., & Valle, M. (2020). *Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara de limón (Citrus limón (L.) Burm. f.) para la remoción de cromo (VI) de aguas residuales de la empresa "textilera - hualhuas* [Tesis de Grado, Universidad Nacional del Centro del Perú]. <http://hdl.handle.net/20.500.12894/6474>
- Pari, Y. (2020). *Biosorción del cromo hexavalente en soluciones acuosas utilizando biomasa de cáscara de plátano (Musa acuminata colla)* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional del Antiplano]. <https://renati.sunedu.gob.pe/handle/sunedu/3219567>
- Park, D., Yun, Y., & Park, J. M. (2005). *Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of Ecklonia sp* . 60, 1356–1364. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.020>
- Perales, J. (2019). *Influencia del proceso de electrocoagulación en la remoción de cromo hexavalente (Cr+6) en soluciones acuosas a nivel de laboratorio en la Universidad Continental*, 2019 [Tesis de Grado, Universidad Continental]. <https://hdl.handle.net/20.500.12394/7711>
- Pérez, L., Paz, I., Sandoval, A., & Peñaloza, G. (2020). Uso de cáscara de cacao (Theobroma cacao) para la remoción de cromo en solución acuosa. *Revista EIA*, 17(34), 1–13. <https://doi.org/10.24050/reia.v17i34.1393>
- Pertile, E., Dvorský, T., Václavík, V., & Heviánková, S. (2021). Use of different types of biosorbents to remove cr (Vi) from aqueous solution. *Life*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/life11030240>
- Pinazo, K. (2015). *Determinación de la eficacia de biomasa de Cladophora sp. en la biosorción de azul de metileno*. Tesis de Pregrado, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.
- Pineda, D., Medina, Ó., & Falla, G. (2020). *Enseñanza del concepto de pH desde la perspectiva del pensamiento científico : una revisión sistemática exploratoria*.

- Qasem, N., Mohammed, R., & Lawal, D. (2021). *Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review*. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- Quitian, C. (2021). *Biosorción de cromo hexavalente con la utilización del carbón activo procedente de la borra de café* [Tesis de Grado, Universidad Distrital Francisco José de Caldas]. <http://hdl.handle.net/11349/26017>
- Rahman, M., Muttakin, M., Pal, A., Shafiullah, A. Z., & Saha, B. B. (2019). *A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms*.
- Ramos, J. (2010). *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia]. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/7431>
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M. S. G., & Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Biochemical Pharmacology*, 2(1), 398–414. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.014>
- Ren, B., Jin, Y., Zhao, L., Cui, C., & Song, X. (2022). Enhanced Cr(VI) adsorption using chemically modified dormant *Aspergillus niger* spores: Process and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 106955. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106955>
- Rodríguez, D. (2017). Intoxicación ocupacional por metales pesados. *Medisan*, 21(12), 3372–3385. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1029-30192017001200012
- Romero, M. (2016). Prueba de bondad de ajuste a una distribución normal. *Revista Enfermería Del Trabajo*, 6(3), 105–114. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5633043>
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>
- Salam, K. A. (2019). *Towards sustainable development of microalgal biosorption for treating effluents containing heavy metals*. June. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.2>
- Sánchez, N. (2016). *Biosorción en tanque agitado de Cd+2 y Pb+2 con cascara de cacao* [Tesis de Pregrado, Universidad de Cuenca]. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/25242>

- Sanchez, Y. (2018). *Adsorción de arsénico y antimonio en soluciones acuosas mediante aplicación lignocelulósica de cascara de cacao*. Tesis de pregrado, Universidad Técnica de Machala.
- Sarmiento, A., Rojas, M., Agreda, O., Seijas, D., & Alvarez, M. D. L. A. (2008). Evaluación de la exposición ocupacional a cromo en industrias de cromado en Valencia, Venezuela. *Revista Brasileira de Toxicologia*, 21(2), 70–80.
- Shrestha, R., Ban, S., Devkota, S., Sharma, S., Joshi, R., Prasad, A., Yong, H., & Kumar, M. (2021). Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, January, 105688. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- Sierra, C. (2016). Calidad del Agua. Evaluación y diagnóstico. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).
- Silva, M. (2021). *Capacidad de biosorción de cromo hexavalente en medio acuoso usando la borra de café* [Tesis de Grado, Universidad Nacional de Cajamarca]. <https://repositorio.unc.edu.pe/handle/20.500.14074/4322>
- Singh, R., & Bhateria, R. (2020). *Optimization and Experimental Design of the Pb 2 + Adsorption Process on a Nano-Fe 3 O 4 - Based Adsorbent Using the Response Surface Methodology*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04284>
- Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2015). *Evaluation of Cr (VI) exposed and unexposed plant parts of Tradescantia pallida (Rose) D . R . Hunt . for Cr removal from wastewater by biosorption* (Issue July). <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1045135>
- Srivastava, S., Agrawal, S. B., & Mondal, M. K. (2015). Biosorption isotherms and kinetics on removal of Cr(VI) using native and chemically modified Lagerstroemia speciosa bark. *Ecological Engineering*, 85, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.10.011>
- Suganya, E., Saranya, N., Patra, C., Varghese, L. A., & Selvaraju, N. (2019). Biosorption potential of Gliricidia sepium leaf powder to sequester hexavalent chromium from synthetic aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3), 103112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103112>
- Tandon, R., Crisp, P., & Ellis, J. (1984). Effect of pH on Chromium (VI) species in solution. *Analytical Data*, 31(3), 227–228. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(84\)80059-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(84)80059-4)

- Tejada, C., Paz, I., Acevedo, D., Espinosa, M., & López, C. (2020). Adsorption of chrome (VI) and mercury (II) in solution using hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 19(1), 54–65. <https://doi.org/10.18684/bsaa.v19.n1.2021.1563>
- Tejada, C., Quiñones, E., Tejada, L., & Marimón, W. (2015). Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascaras de naranja (*Citrus sinensis*). *Producción + Limpia*, 10(1), 9–21. <https://doi.org/10.22507/pml.v10n1a1>
- Tejada, C., Villabona, A., & Ortega, R. (2020). Determination of Kinetic Parameters in the Biosorption of Chromium (VI) in Aqueous Solution. *Ingeniería y Ciencia*, 16(31), 129–143. <http://hdl.handle.net/10784/17666>
- Torres, E. (2020). *Biosorption : A Review of the Latest Advances*. <https://doi.org/10.3390/pr8121584>
- Vaddi, D. R., Gurugubelli, T. R., Koutavarapu, R., Lee, D. Y., & Shim, J. (2022). Bio-Stimulated Adsorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Groundnut Shell Activated Carbon@Al Embedded Material. *Catalysts*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/catal12030290>
- Vásquez, Z., Carvalho, D., Pereira, G., Vandenberghe, L., Oliveira, P., Tiburcio, P., Rogez, H., Góes, A., & Soccol, C. (2019). Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review. *Waste Management*, 90, 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.030>
- Verma, R., Maji, P., & Sarkar, S. (2021). Comprehensive investigation of the mechanism for Cr(VI) removal from contaminated water using coconut husk as a biosorbent. *Journal of Cleaner Production*, 314. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128117>
- Wang, H., Wang, W., Zhou, S., & Gao, X. (2023). Adsorption mechanism of Cr (VI) on woody-activated carbons. *Heliyon*, 9(2), e13267. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13267>
- Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models : Physical meanings , applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 390(January), 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wise, J., Shi, X., Zhang, Z., & States, U. (2019). Toxicology of Chromium (VI). In *Encyclopedia of Environmental Health, 2nd Edition* (2nd ed., Issue Vi). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11455-1>

- Xie, H., Wan, Y., Chen, H., Xiong, G., Wang, L., Xu, Q., Li, X., & Zhou, Q. (2021). *Cr (VI) Adsorption from Aqueous Solution by UiO-66 Modified Corncob*. <https://doi.org/10.3390/su132312962>
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Saravanan, A., & Vo, D. N. (2021). *Advances in biosorbents for removal of environmental pollutants : A review on pretreatment , removal mechanism and future outlook*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126596>

ANEXOS

Anexo 1. Matriz de consistencia

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES, DIMENSIONES E INDICADORES	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN
Problema general ¿Cuál será la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando pericarpio de cacao (<i>Theobroma cacao</i>)?	Objetivo general Evaluar la capacidad de biosorción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando pericarpio de cacao (<i>Theobroma cacao</i>).	Hipótesis general El pericarpio de cacao (<i>Theobroma cacao</i>) tiene la capacidad de adsorber Cr (VI) de soluciones acuosas.	a) Variable independiente pH, Dosis del biosorbente, Concentración inicial de Cr (VI).	a) Nivel, tipo y diseño de investigación Aplicativo y experimental a nivel de laboratorio.
Problemas específicos ¿Cuáles son las características fisicoquímicas de la biomasa del pericarpio de cacao?	Objetivos específicos Caracterizar física y químicamente la biomasa del pericarpio de cacao.	Hipótesis específicas La caracterización indica la presencia de grupos funcionales (celulosa, lignina y hemicelulosa) en el pericarpio de cacao.	Indicadores * pH 2, 4 y 6 * 0.5, 1 y 2 g/L * 25, 50 y 100 mg/L	b) Población y muestra * Soluciones acuosas de Cr (VI). * Alícuotas de la solución de Cr (VI).
¿Cuál será la influencia de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI)?	Analizar la influencia de pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr (VI) sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).	El pH, dosis de biomasa y concentración inicial de Cr (VI) influyen significativamente sobre la capacidad de biosorción de Cr (VI).	b) Variable dependiente Capacidad de adsorción de Cr (VI).	c) Técnicas e instrumentos de recolección de datos * Caracterización de la biomasa (pH _{PZC} , FTIR, SEM/EDX).
¿Cuáles serán los modelos matemáticos que mejor describen los equilibrios y la cinética de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao?	Establecer los modelos matemáticos que mejor describen los equilibrios y la cinética de biosorción de Cr (VI) utilizando pericarpio de cacao.	Los modelos matemáticos que mejor describen el equilibrio y cinética de biosorción de Cr (VI) es Langmuir y pseudo segundo orden respectivamente.	Indicador Concentración de Cr (VI) adsorbido por la biomasa (mg/g)	* Experimentos de biosorción. * Estudio de isoterma y cinética.

Anexo 2. Preparación de los reactivos

Preparación de la solución de cromo madre

La solución de cromo madre se preparó con una concentración de Cr (VI) de 500 mg/L, para ello se calculó la cantidad necesaria de sal de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) que se necesitaba diluir en un litro de agua desionizada de la siguiente manera:

$$\frac{500mgCr}{L} \times \frac{1molCr}{51.996gCr} \times \frac{1molK_2Cr_2O_7}{2molCr} \times \frac{294.18gK_2Cr_2O_7}{1molK_2Cr_2O_7} \times \frac{1g}{1000mg} = \frac{1.41gK_2Cr_2O_7}{L}$$

La cantidad necesaria calculada de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) se pesó en una balanza analítica de cuatro dígitos (modelo SARTORIUS) y se disolvió en 1 L de agua desionizada y se conservó en un frasco de vidrio con tapa, para luego ser utilizado en los procedimientos posteriores.

Preparación de la solución indicadora de difenilcarbazida

La solución de difenilcarbazida en polvo se pesó 0.25 g en una balanza analítica y se disolvió en 100 ml de acetona que se extrajo con una pipeta de 25 ml. Luego se conservó en un frasco de vidrio ámbar.

Preparación de la solución de ácido fosfórico

La solución de ácido fosfórico químicamente puro (H_3PO_4) se diluyó en cantidades iguales con agua desionizada, es decir, 100 ml de ácido fosfórico en 100 ml de agua desionizada, para lo cual se utilizó una pipeta de 25 ml para medir y transferir con precisión dichas soluciones. Luego se conservó en un frasco de vidrio ámbar.

Preparación de las soluciones para la modificación del pH

Las soluciones de pH ácidos se modificaron a partir de la solución de ácido nítrico (HNO_3) 1M, mientras que las soluciones básicas a partir de la sal de hidróxido de sodio ($NaOH$) 1M, los cuales se conservaron en frascos de vidrio ámbar.

Anexo 3. Datos experimentales del punto de carga cero

pH inicial	pH final	Media de pH final	pH final – pH inicial
2.04	2.09 2.07	2.08	–0.04
3.06	4.22 4.06	4.14	–1.08
4.04	5.81 6.02	5.92	–1.88
5.08	6.21 6.21	6.21	–1.13
7.04	6.34 6.43	6.39	0.65
8.04	6.69 6.68	6.69	1.35
9.06	6.91 6.86	6.88	2.18

Anexo 4. Datos experimentales de la confirmación del método**a) Curva de calibración**

Nº de Fiola	Concentración (mg/L)	Absorbancia (Abs)			Promedio ($\bar{X}$)	Desviación estándar (S)
Blanco	-	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.100	0.062	0.060	0.061	0.061	0.0010
2	0.200	0.129	0.127	0.126	0.127	0.0015
3	0.300	0.19	0.186	0.189	0.188	0.0021
4	0.400	0.257	0.254	0.255	0.255	0.0015
5	0.500	0.317	0.316	0.313	0.315	0.0021
6	1	0.640	0.641	0.637	0.639	0.0021
7	2	1.289	1.284	1.286	1.286	0.0025

De la representación gráfica se obtiene la siguiente ecuación de la recta donde “b” es la ordenada en el origen, “m” es la pendiente de la recta (cuan inclinada esta nuestra recta), “y” es nuestra variable dependiente (absorbancia) y “x” es nuestra variable independiente

(concentración), cuya ecuación nos ayudó a determinar las concentraciones de nuestras diferentes soluciones.

$$y = mx + b$$

$$y = 0.6438 x - 0.0033$$

$$R^2 = 0.99998$$

El valor de R² obtenido, nos sugiere un buen ajuste de los datos de nuestra línea recta. Dicho valor es mayor a 0.995 establecido por la USP (United States Pharmacopeia).

b) Determinación de límites de detección y cuantificación

Para realizar la determinación de los Límites de detección y cuantificación se procedió de la siguiente manera:

A partir de la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración se calcula Y_{bl} a concentración cero:

$$Y_{bl} = 0.6438 (0) - 0.0033$$

$$Y_{bl} = -0.0033$$

Por otro lado, para el cálculo de la desviación estándar (S_{bl}), se representó gráficamente la desviación estándar versus las concentraciones de Cr (VI) de los datos de la curva de calibración. De esta manera se obtiene la siguiente ecuación de la recta.

$$y = 0.0006 x + 0.0015$$

A partir de la ecuación de la recta obtenida se calcula S_{bl} a concentración cero:

$$S_{bl} = 0.0006 (0) + 0.0015$$

$$S_{bl} = 0.0015$$

Una vez calculado los valores Y_{bl} y S_{bl}, se calcularon los límites teóricos de detección y cuantificación.

$$LD = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$LD = \frac{-0.0033 + 3(0.0015)}{0.6438} \times \frac{1}{\sqrt{7}}$$

$$LD = 0.0007$$

$$LQ = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}}$$

$$LQ = \frac{-0.0033 + 10(0.0015)}{0.6438} \times \frac{1}{\sqrt{7}}$$

$$LQ = 0.0069$$

Anexo 5. Datos experimentales del análisis de la influencia de pH

pH	Concentración en equilibrio (C _e)	Media de C _e	Capacidad de adsorción (q _e)	Media de q _e ± S
2	11.45	10.58	13.55	14.42±0.76
	10.01		14.99	
	10.28		14.72	
3	17.22	17.35	7.78	7.65±0.22
	17.22		7.78	
	17.61		7.39	
4	22.05	22.18	2.95	2.82±0.27
	22.00		3.00	
	22.49		2.51	
5	23.21	23.44	1.79	1.56±0.19
	23.55		1.45	
	23.55		1.45	
6	23.38	23.65	1.62	1.35±0.51
	23.34		1.66	
	24.25		0.75	

Anexo 6. Datos experimentales del análisis de la influencia de dosis de biosorbente

Dosis (g/L)	Concentración en equilibrio (C _e)	Media de C _e	Capacidad de adsorción (q _e)	Media de q _e ± S
0.5	16.97	16.91	16.06	16.17±0.10
	16.87		16.25	
	16.89		16.21	
1	11.45	10.58	13.55	14.42±0.76
	10.01		14.99	
	10.28		14.72	
2	11.90	11.85	6.55	6.58±0.11
	12.03		6.48	
	11.61		6.70	
3	13.41	13.12	3.86	3.96±0.10
	13.10		3.97	
	12.83		4.06	

Anexo 7. Datos experimentales del análisis de la influencia de la concentración inicial de Cr (VI)

Concentración inicial	Concentración en equilibrio (C _e)	Media de C _e	Capacidad de adsorción (q _e)	Media de q _e ± S
10	0.92	0.95	9.08	9.05±0.4
	0.94		9.06	
	1.00		9.00	
25	11.45	10.58	13.55	14.42±0.76
	10.01		14.99	
	10.28		14.72	
50	27.66	26.25	22.34	23.75±1.24
	25.30		24.70	
	25.80		24.20	
100	72.23	71.81	27.77	28.19±0.34
	71.46		28.54	
	71.75		28.25	
150	119.63	119.21	30.37	30.79±0.90
	118.18		31.82	
	119.83		30.17	

Anexo 8. Media de la capacidad de adsorción para cada uno de los niveles de los factores y sus interacciones.

pH								
	N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing	
2	27	22.91088	9.51711	1.83157	90.57534	0	27	
4	27	5.33269	4.49762	0.86557	20.22859	0	27	
6	27	6.03452	5.43512	1.04599	29.5405	0	27	

Dosis								
	N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing	
0.5	27	14.43681	12.30356	2.36782	151.3775	0	27	
1	27	11.83868	9.47728	1.8239	89.81875	0	27	
2	27	8.0026	9.11621	1.75442	83.10536	0	27	

Concentracion								
	N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing	
25	27	5.61766	5.52349	1.063	30.50891	0	27	
50	27	10.58081	9.91903	1.90892	98.38718	0	27	
100	27	18.07962	11.63688	2.23952	135.41695	0	27	

pH * Dosis								
		N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing
2	0.5	9	28.04181	9.9886	3.32953	99.77213	0	9
	1	9	22.54926	6.72646	2.24215	45.24528	0	9
	2	9	18.14157	9.69528	3.23176	93.99844	0	9
4	0.5	9	6.5179	5.02128	1.67376	25.21323	0	9
	1	9	6.60295	5.38365	1.79455	28.98368	0	9
	2	9	2.87721	1.16935	0.38978	1.36738	0	9
6	0.5	9	8.75073	7.19984	2.39995	51.83776	0	9
	1	9	6.36383	4.90567	1.63522	24.06562	0	9
	2	9	2.98901	1.11655	0.37218	1.24667	0	9

pH * Concentracion								
		N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing
2	25	9	12.38984	4.44237	1.48079	19.73464	0	9
	50	9	23.84491	4.3286	1.44287	18.73682	0	9
	100	9	32.49789	5.19505	1.73168	26.98852	0	9
4	25	9	2.7265	1.11832	0.37277	1.25063	0	9
	50	9	3.00219	0.64187	0.21396	0.41199	0	9
	100	9	10.26938	4.78661	1.59554	22.91164	0	9
6	25	9	1.73665	0.47409	0.15803	0.22476	0	9
	50	9	4.89533	1.30418	0.43473	1.70089	0	9
	100	9	11.47159	6.21155	2.07052	38.58342	0	9

Dosis * Concentracion

		N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing
0.5	25	9	7.41944	6.61947	2.20649	43.81744	0	9
	50	9	12.44761	12.36764	4.12255	152.9585	0	9
	100	9	23.44339	12.00384	4.00128	144.09218	0	9
1	25	9	6.22587	6.19185	2.06395	38.33901	0	9
	50	9	10.72797	9.84864	3.28288	96.99566	0	9
	100	9	18.5622	8.30003	2.76668	68.89044	0	9
2	25	9	3.20767	2.52885	0.84295	6.39507	0	9
	50	9	8.56685	7.82919	2.60973	61.29623	0	9
	100	9	12.23326	12.49167	4.16389	156.04183	0	9

pH * Dosis * Concentracion

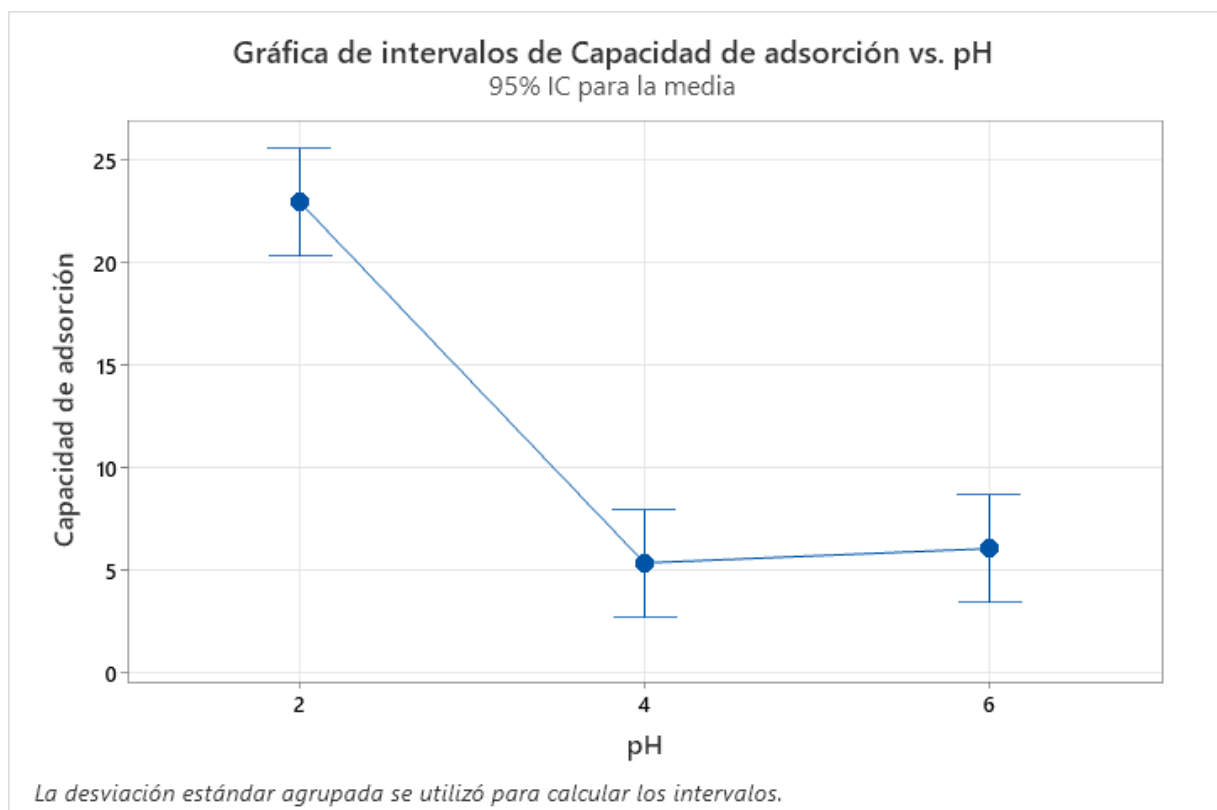
			N	Mean	SD	SEM	Variance	Missing	NonMissing
2	0.5	25	3	16.17418	0.10287	0.05939	0.01058	0	3
		50	3	28.79092	1.15701	0.668	1.33868	0	3
		100	3	39.16033	0.45204	0.26099	0.20434	0	3
	1	25	3	14.41809	0.76421	0.44121	0.58401	0	3
		50	3	23.74749	1.24042	0.71616	1.53865	0	3
		100	3	29.4822	2.33077	1.34567	5.43249	0	3
	2	25	3	6.57724	0.10925	0.06308	0.01194	0	3
		50	3	18.99633	0.31321	0.18083	0.0981	0	3
		100	3	28.85113	1.46465	0.84561	2.14519	0	3
4	0.5	25	3	3.88845	0.71674	0.41381	0.51372	0	3
		50	3	2.56158	0.59113	0.34129	0.34944	0	3
		100	3	13.10368	1.03984	0.60035	1.08126	0	3
	1	25	3	2.82142	0.26808	0.15477	0.07186	0	3
		50	3	3.25123	0.85465	0.49343	0.73042	0	3
		100	3	13.7362	0.71174	0.41092	0.50657	0	3
	2	25	3	1.46963	0.09281	0.05358	0.00861	0	3
		50	3	3.19376	0.35891	0.20722	0.12881	0	3
		100	3	3.96825	0.65138	0.37607	0.42429	0	3
6	0.5	25	3	2.19569	0.37939	0.21904	0.14393	0	3
		50	3	5.99034	0.58771	0.33931	0.3454	0	3
		100	3	18.06616	0.90187	0.5207	0.81338	0	3
	1	25	3	1.43811	0.51188	0.29554	0.26202	0	3
		50	3	5.18519	1.23102	0.71073	1.5154	0	3
		100	3	12.46819	0.3351	0.19347	0.11229	0	3
	2	25	3	1.57614	0.06832	0.03945	0.00467	0	3
		50	3	3.51047	0.37602	0.21709	0.14139	0	3
		100	3	3.88041	0.49658	0.2867	0.24659	0	3

Anexo 9. Análisis de varianza y graficas de intervalos obtenidas de la prueba Tukey

a) Factor pH

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	5349	2674.34	57.17	0.000
Error	78	3649	46.78		
Total	80	8998			



Para la hipótesis planteada:

H₀: No existe diferencia significativa entre las medias

H₁: Existe diferencia significativa entre las medias

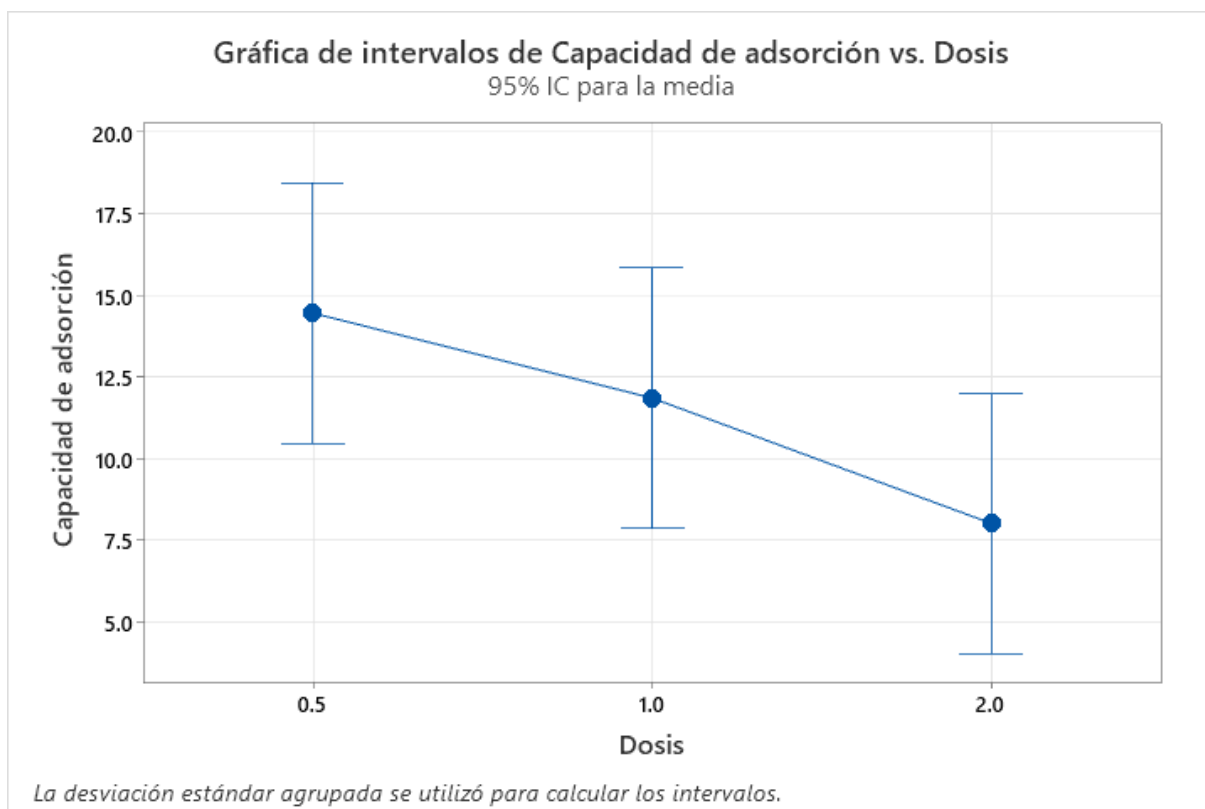
Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Conclusión: Se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna ($< 0.001 < 0.05$)

b) Factor dosis de biosorbente

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Dosis	2	565.8	282.9	2.62	0.079
Error	78	8431.8	108.1		
Total	80	8997.6			



Para la hipótesis planteada:

H₀: No existe diferencia significativa entre las medias

H₁: Existe diferencia significativa entre las medias

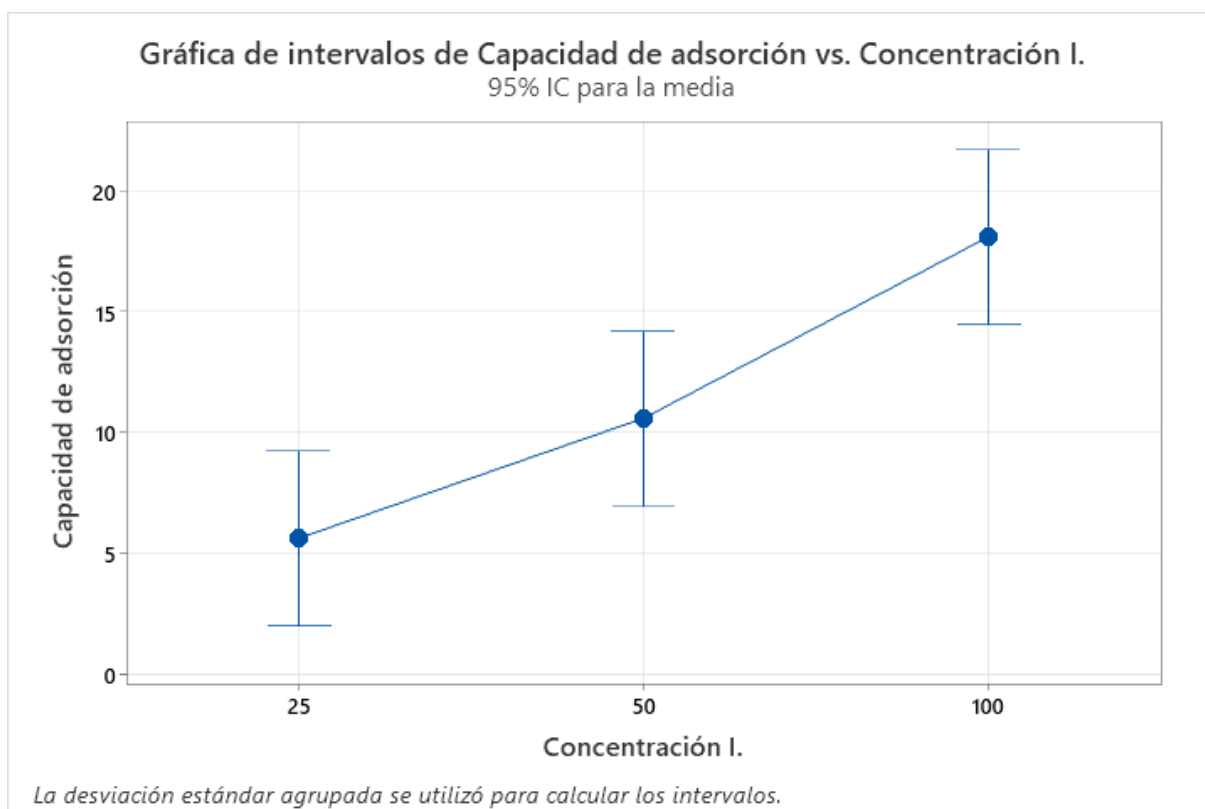
Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Conclusión: Se acepta la hipótesis nula y se rechaza la hipótesis alterna ($0.079 > 0.05$)

c) Factor concentración inicial de Cr (VI)

Análisis de Varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Concentración I.	2	2125	1062.74	12.06	0.000
Error	78	6872	88.10		
Total	80	8998			



Para la hipótesis planteada:

H₀: No existe diferencia significativa entre las medias

H₁: Existe diferencia significativa entre las medias

Nivel de significancia: $\alpha = 0.05$

Conclusión: Se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alterna ($< 0.001 < 0.05$)

Anexo 10. Datos experimentales del estudio de isoterma de adsorción

Concentración inicial	Concentración en equilibrio (C _e)	Media de C _e	Capacidad de adsorción (q _e)	Media de q _e ± S
10	4.35	4.42	11.30	11.15±0.13
	4.46		11.08	
	4.46		11.08	
25	16.97	16.91	16.06	16.17±0.10
	16.87		16.25	
	16.89		16.21	
50	35.27	35.61	29.46	28.79±1.16
	36.27		27.46	
	35.27		29.46	
100	80.67	80.42	38.65	39.16±0.45
	80.35		39.31	
	80.24		39.52	
150	130.27	130.34	39.46	39.32±0.67
	130.71		38.59	
	130.05		39.90	

Anexo 11. Datos experimentales del estudio de la cinética de adsorción

Tiempo (minutos)	Concentración en equilibrio (C _e)	Media de C _e	Capacidad de adsorción (q _e)	Media de q _e ± S
2	96.85	97.90	6.30	4.20±2.44
	99.24		1.52	
	97.61		4.78	
5	95.11	96.92	9.78	6.15±3.14
	97.72		4.56	
	97.94		4.13	
10	93.70	94.46	12.60	11.08±2.63
	93.70		12.60	
	95.98		8.04	
30	86.54	89.54	26.93	21.00±5.68
	92.18		15.64	
	89.90		20.20	
60	84.58	83.28	30.84	33.44±2.61
	81.98		36.05	
	83.28		33.44	
120	80.67	80.42	38.65	39.16±0.45
	80.35		39.31	
	80.24		39.52	
180	79.81	79.23	40.39	41.55±2.01
	79.81		40.39	
	78.07		43.87	

Anexo 12. Caracterización del pericarpio de cacao

Durante la pasantía se realizó la caracterización del pericarpio de cacao mediante FTIR y SEM/EDX.



UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN – TACNA
FACULTAD DE INGENIERÍA
Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica
esmc@unjbgr.edu.pe Tacna – Perú Teléfono 583000 Anexo 2030

“Año de la Unidad, la paz y el desarrollo”

Tacna, 06 de Marzo de 2023

CERTIFICADO DE PASANTÍA

Certificamos que:

El señor FERNANDEZ PEZUA MIGUEL CLAUDIO con DNI N° 76828087 egresado de la carrera profesional de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional Intercultural de Selva Central Juan Santos Atahualpa, realizó su pasantía en el laboratorio de Nanotecnología de la escuela profesional de Ingeniería Mecánica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann – Tacna desde el 20 al 25 de febrero del 2023, demostrando compromiso, responsabilidad y puntualidad durante el periodo de pasantía.

La mencionada pasantía consistió en la **Caracterización de Residuos Agroindustriales** mediante Espectroscopía Infrarroja de Transferencia de Fourier (FTIR), Espectroscopía de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Termogravimetría (TGA), el cual es parte de las actividades del proyecto denominado “USO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE LA CASCARA DE CACAO PARA LA REMOCION DE Fe, Cr y Cd DE AGUAS CONTAMINADAS”.

Se expide el presente certificado, para los fines que el interesado lo considere conveniente.

Atentamente,



Dr. Francisco Gamarra Gómez
Director de la Escuela Profesional
de Ingeniería Mecánica de la FAIN

Anexo 13. Norma ASTM D1687–02 (2007) “Standard Test Methods for Chromium in Water”



Designation: D1687 – 02 (Reapproved 2007)^{ε1}

Standard Test Methods for Chromium in Water¹

This standard is issued under the fixed designation D1687; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

^{ε1} NOTE—The table in 1.1 and Sections 15.5, 24.5, and 33.3 were updated editorially in August 2007.

1. Scope

1.1 These test methods cover the determination of hexavalent and total chromium in water. Three test methods are included as follows:

Test Method	Concentration Range	Sections
A—Photometric Diphenyl-carbohydrazide	0.01 to 0.5 mg/L	7-15
B—Atomic Absorption, Direct	0.1 to 10 mg/L	16-24
C—Atomic Absorption, Graphite Furnace	5 to 100 µg/L	25-33

1.2 Test Method A is a photometric method that measures dissolved hexavalent chromium only. Test Methods B and C are atomic absorption methods that are generally applicable to the determination of dissolved or total recoverable chromium in water without regard to valence state.

1.3 Test Method A has been used successfully with reagent grade water Types I, II, and III, tap water, 10 % NaCl solution, treated water from a synthetic organic industrial plant that meets National Pollution Discharge Elimination System (NPDES) permit requirements, and EPA-extraction procedure leachate water, process water, lake water, effluent treatment, that is, lime neutralization and precipitation of spent pickle liquor and associated rinse water from stainless steel pickling. Test Method C has been used successfully with reagent water, stock scrubber water, lake water, filtered tap water, river water, well water, production plant water, and a condensate from a medium BTU coal gasification process. Matrices used, except for reagent water, are not available for Test Method B. It is the user's responsibility to ensure the validity of these test methods for waters of untested matrices.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate*

safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For specific hazard statements, see 4.2 and Note 5 and Note 6.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D858 Test Methods for Manganese in Water
D1066 Practice for Sampling Steam
D1068 Test Methods for Iron in Water
D1129 Terminology Relating to Water
D1192 Guide for Equipment for Sampling Water and Steam in Closed Conduits³
D1193 Specification for Reagent Water
D1688 Test Methods for Copper in Water
D1691 Test Methods for Zinc in Water
D1886 Test Methods for Nickel in Water
D2777 Practice for Determination of Precision and Bias of Applicable Test Methods of Committee D19 on Water
D3370 Practices for Sampling Water from Closed Conduits
D3557 Test Methods for Cadmium in Water
D3558 Test Methods for Cobalt in Water
D3559 Test Methods for Lead in Water
D3919 Practice for Measuring Trace Elements in Water by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry
D4691 Practice for Measuring Elements in Water by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry
D4841 Practice for Estimation of Holding Time for Water Samples Containing Organic and Inorganic Constituents
D5810 Guide for Spiking into Aqueous Samples
D5847 Practice for Writing Quality Control Specifications for Standard Test Methods for Water Analysis
E60 Practice for Analysis of Metals, Ores, and Related Materials by Molecular Absorption Spectrometry
E275 Practice for Describing and Measuring Performance of Ultraviolet and Visible Spectrophotometers

¹ These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D19 on Water and are the direct responsibility of Subcommittee D19.05 on Inorganic Constituents in Water.

Current edition approved Aug. 1, 2007. Published August 2007. Originally approved in 1959. Last previous edition approved in 2002 as D1687 – 02. DOI: 10.1520/D1687-02R07E01.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ Withdrawn. The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in these test methods, refer to Terminology D1129.

3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.2.1 *Laboratory Control Sample, n*—a solution with the certified concentration(s) of the analytes.

4. Significance and Use

4.1 Hexavalent chromium salts are used extensively in metal finishing and plating applications, in anodizing aluminum, and in the manufacture of paints, dyes, explosives, and ceramics. Trivalent chromium salts are used as mordants in textile dyeing, in the ceramic and glass industry, in the leather industry as a tanning agent, and in photography. Chromium may be present in wastewater from these industries and may also be discharged from chromate-treated cooling waters.

4.2 The hexavalent state of chromium is toxic to humans, animals, and aquatic life. It can produce lung tumors when inhaled and readily induces skin sensitization. However, it is not known whether cancer will result from ingestion of chromium in any of its valence states.

5. Purity of Reagents

5.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society⁴ where such specifications are available. Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to Specification D1193, Type I, II, or III water. Type I is preferred and more commonly used. Type II water was specified at the time of round robin testing of these test methods.

NOTE 1—The user must ensure the type of reagent water chosen is sufficiently free of interferences. The water should be analyzed using the test method.

6. Sampling

6.1 Collect the sample in accordance with the applicable ASTM standard as follows: Practice D1066, Specification D1192, or Practices D3370. The holding time for the samples may be calculated in accordance with Practice D4841.

6.2 Samples to be analyzed by Test Method A should be stabilized upon collection by addition of sodium hydroxide solution to a pH greater than or equal to 8, or analyzed immediately. Minor delays in stabilization or analyses of samples containing sulfur reduction compounds can produce significant loss in hexavalent chromium. Acidic samples con-

taining hypobromite, persulfate, or chlorine could oxidize trivalent chromium, if present, to hexavalent form upon preservation, resulting in a positive interference. When the presence of these oxidizing compounds is suspected, samples should not be preserved but analyzed immediately. It will be evident that in this case, the simultaneous presence of reducing compounds could not be anticipated.

6.3 Samples to be analyzed by Test Methods B and C shall be preserved by addition of HNO₃ (sp gr 1.42) to pH of 2 or less immediately at the time of collection, normally about 2 mL HNO₃/L. If only dissolved chromium is to be determined, the sample shall be filtered through a 0.45-μm membrane filter before acidification.

TEST METHOD A—PHOTOMETRIC DIPHENYLCARBOHYDRAZIDE

7. Scope

7.1 This test method covers the determination of dissolved hexavalent chromium in water.

7.2 The test method is applicable in the range from 0.01 to 0.5 mg/L chromium. The range may be extended by appropriate sample dilution.

7.3 This test method has been used successfully with reagent grade water Types I, II, and III, tap water, 10 % NaCl solution, treated water from a synthetic organic industrial plant that meets NPDES permit requirements, EPA-extraction procedure leachate water, process water, lake water, effluent from treatment that is, lime neutralization and precipitation of spent pickle liquor and associated rinse water from stainless steel pickling. It is the responsibility of the user to ensure the validity of the test method to waters of untested matrices.

8. Summary of Test Method

8.1 Hexavalent chromium reacts with 1,5-diphenylcarbohydrazide (s-diphenylcarbazine) in an acid medium to produce a reddish-purple color. The intensity of the color formed is proportional to the hexavalent chromium concentration.

9. Interferences

9.1 Vanadium, titanium, or iron present at concentrations of 5 mg/L yield a 10 to 30 % reduction in recovery of chromium. Copper at 100 mg/L yields a 20 to 30 % reduction in recovery in the presence of sulfate. Mercury gives a blue-purple color, but the reaction is not very sensitive at the pH employed for the test.

9.2 Nitrite concentrations in excess of 10 mg/L as NO₂ yield low test results. Sulfamic acid may be added (~10.1 g) prior to the addition of diphenylcarbazine solution to minimize nitrite interference. Add sulfamic acid only when the presence of nitrite has been positively established. Excess sulfamic acid itself creates a slightly positive interference.

9.3 Sulfide and sulfite reduce chromate in an acid medium to give low results.

9.4 Several sample matrices have been identified which produce a yellow-orange complex that interferes with this quantification. When this occurs, it may be remedied by inverting the indicator-buffer sequence. In these cases the

⁴ *Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications*, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.



analyst should evaluate the matrix effect with the additions of spikes. (Guide D5810)

9.5 Although each interferent has been reported, most of the common interferences are eliminated by the preservation procedure at the time of collection. The potentially interfering metals are precipitated and the reducing effect of sulfur compounds has been overcome.

10. Apparatus

10.1 *Photometer*—Spectrophotometer or filter photometer suitable for use at 540 nm and equipped with a cell having a minimum path length of 10 mm. The photometers and photometric practice prescribed in this test method shall conform to Practice E60. Spectrophotometers and spectrophotometric practice shall conform to Practice E275.

11. Reagents

11.1 *Chromium Solution, Stock* (1 mL = 0.10 mg Cr)—Dissolve 0.2828 g of potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) that has been oven dried at 105°C for 1 h in water. Dilute to 1 L with water.

11.2 *Chromium Solution, Standard* (1 mL = 0.001 mg Cr)—Dilute 10.0 mL of chromium stock solution (see 11.1) to 1 L with water.

11.3 *Diphenylcarbazide Indicator Solution*—Dissolve 0.25 g of powdered 1,5-diphenylcarbohydrazide in 100 mL of acetone. Store in an amber glass-stoppered flask at 4°C when not in use. This solution is stable for about one week when kept refrigerated. Prepare fresh reagent when the solution becomes discolored.

NOTE 2—Allow the indicator solution to warm to room temperature before use.

11.4 *Phosphoric Acid (1 + 1)*—Dilute 500 mL of concentrated phosphoric acid (sp gr 1.69) to 1 L with water.

11.5 *Phosphoric Acid (1 + 19)*—Dilute 50 mL of concentrated phosphoric acid (sp gr 1.69) to 1 L with water.

11.6 *Sodium Hydroxide Solution (40 mg/L)*—Dissolve 40 mg of sodium hydroxide (NaOH) in water. Cool and dilute to 1 L. This solution is used for sample preservation.

11.7 *Sulfamic Acid (NH_2SO_3H)*—Crystals.

12. Calibration

12.1 Prepare a series of at least four standard solutions containing from 0 to 0.50 mg/L of chromium by diluting measured volumes of the standard chromium solution (see 11.2) to 100 mL with water in separate volumetric flasks.

12.2 Transfer 50 mL of each prepared standard solution to separate 125-mL Erlenmeyer flasks and proceed with 13.3–13.6.

12.3 Prepare a calibration curve by plotting milligrams per liter of chromium versus absorbance on linear graph paper.

12.4 A calibration curve must be prepared for each photometer. A recalibration must be made if any alterations of the instrument are made or if new reagents are prepared. At the least, a blank and three chromium standard solutions must be analyzed to verify the original test calibration each time the test is performed.

13. Procedure

13.1 Filter a portion of the sample through a 0.45- μ m membrane filter and adjust the pH into the 8 to 8.5 range if it is greater than 8.5 with a few drops of the phosphoric acid solution (1 + 19).

13.2 Transfer 50.0 mL of the filtered sample, or a smaller aliquot of sample diluted to 50.0 mL, to a 125-mL Erlenmeyer flask.

13.3 Add 2.0 mL of the diphenylcarbazide solution to each solution and swirl to mix.

NOTE 3—If the sample is colored, prepare a separate aliquot as described in 13.1 and 13.2. Add 2.0 mL of acetone instead of diphenylcarbazide solution and proceed with 13.4 and 13.5. Use this solution as the sample blank.

13.4 Immediately add 5.0 mL of phosphoric acid solution (1 + 1) to each solution and swirl to mix.

13.5 Permit the solutions to stand 15 min for full color development. Measure the absorbance within 30 min after the addition of the diphenylcarbazide solution at 540 nm with a cell having a minimum path length of 10 mm.

13.6 Determine milligrams per liter of chromium as Cr^{+6} in the test sample by referring the absorbance to the prepared calibration curve (see 12.3).

14. Calculation

14.1 Calculate the hexavalent chromium concentration as follows:

$$Cr^{+6}, \text{ mg/L} = (W_S - W_B)(50/S) \quad (1)$$

where:

W_S = chromium found in the sample, mg/L (see 13.6),

W_B = chromium found in the sample blank, mg/L (see 13.6), and

S = volume of sample used, mL (see 13.2).

15. Precision and Bias

15.1 The collaborative test data were obtained on reagent grade water Types I, II, and III, tap water, 10 % NaCl solution, treated water from a synthetic organic industrial plant which meets NPDES permit requirements, EPA-extraction procedure leachate water, process water, lake water, effluent from treatment, that is, lime neutralization and precipitation of spent pickle liquor and associated rinse water from stainless steel pickling.

15.2 Single-operator and overall precision of this test method within its designated range and recovery data for the above waters for 16 laboratories, which include a total of 16 operators analyzing each sample on three different days, is given in Table 1.

15.3 Single-operator and overall precision of this test method within its designated range and recovery data for a prepared leachate water for 8 laboratories, which include a total of 8 operators analyzing each sample on three different days, is also given in Table 1.

15.4 It is the user's responsibility to ensure the validity of the test method for waters of untested matrices.

15.5 Precision and bias for this test method conforms to Practice D2777 – 06, which was in place at the time of



TABLE 1 Determination of Bias and Precision, Photometric Diphenylcarbohydrazide

	Amount Added, mg/L	Mean Recovery ($\bar{X}$), mg/L	$\pm$ Bias	$\pm$ % Bias	Statistically Significant at 5 % Level	S_r	S_o
Reagent water	0.010	0.0125	+ 0.0025	+ 25.0	yes	0.006	0.0031
	0.050	0.0502	+ 0.0002	+ 0.40	no	0.007	0.0053
	0.350	0.3484	–0.0016	–0.46	no	0.022	0.0130
	0.500	0.4964	–0.0036	–0.72	no	0.022	0.0139
Water of choice	0.010	0.0112	+ 0.0012	+ 12.0	no	0.005	0.0025
	0.050	0.0468	–0.0032	–6.40	yes	0.007	0.0042
	0.350	0.3378	–0.0122	–3.49	yes	0.026	0.0159
	0.500	0.4776	–0.0224	–4.48	yes	0.038	0.0204
Leachate	0.010	0.0148	+ 0.0048	+ 48.0	yes	0.008	0.0037
	0.050	0.0513	+ 0.0013	+ 2.60	no	0.009	0.0062
	0.350	0.3422	–0.0078	–2.23	yes	0.015	0.0093
	0.500	0.4887	–0.0113	–2.26	yes	0.025	0.0130

collaborative testing. Under the allowances made in 1.4 of D2777 – 98, these precision and bias data do meet existing requirements for interlaboratory studies of Committee D19 test methods.

TEST METHOD B—ATOMIC ABSORPTION, DIRECT

16. Scope

16.1 This test method covers the determination of dissolved and total recoverable chromium in most waters, wastewaters, and brines.

16.2 The test method is applicable in the range from 0.1 to 10 mg/L of chromium. The range may be extended to concentrations greater than 10 mg/L by dilution of the sample.

16.3 It is the user's responsibility to ensure the validity of this test method for waters of untested matrices.

17. Summary of Test Method

17.1 Chromium is determined by atomic absorption spectrophotometry. Dissolved chromium is determined by aspirating a portion of the filtered sample directly with no pretreatment. Total recoverable chromium is determined by aspirating the sample following hydrochloric-nitric acid digestion and filtration. The same digestion procedure is used to determine total recoverable cadmium (Test Methods D3557), nickel (Test Methods D1886), cobalt (Test Methods D3558), copper (Test Methods D1688), iron (Test Methods D1068), lead (Test Methods D3559), manganese (Test Methods D858) and zinc (Test Methods D1691).

18. Interferences

18.1 Iron, nickel, and cobalt at 100 µg/L and magnesium at 30 mg/L interfere by depressing the absorption of chromium. These interferences are eliminated in solutions containing 10,000 mg/L of 8-hydroxyquinoline. Samples adjusted to this concentration show no interference from 700 mg/L of iron and 10 mg/L each of nickel and cobalt, or from 1000 mg/L of magnesium.

18.2 Potassium above 500 mg/L enhances the chromium absorption.

18.3 Sodium, sulfate, and chloride (9000 mg/L each), calcium and magnesium (4000 mg/L each), nitrate (2000 mg/L), and cadmium, lead, copper, and zinc, (10 mg/L each) do not interfere.

19. Apparatus and Materials

19.1 *Atomic Absorption Spectrophotometer*, for use at 357.9 nm. A general guide for the use of flame atomic absorption applications is given in Practice D4691.

NOTE 4—The manufacturer's instructions should be followed for all instrumental parameters. Wavelengths other than 357.9 nm may be used if they have been determined to be equally suitable.

19.1.1 *Chromium Hollow Cathode Lamp*, multielement hollow-cathode lamps.

19.2 *Oxidant*:

19.2.1 *Air* that has been passed through a suitable filter to remove oil, water, and other foreign substances, is the usual oxidant.

19.2.2 *Nitrous Oxide*, medical grade, is satisfactory.

19.3 *Fuel*:

19.3.1 *Acetylene*—Standard, commercially available acetylene is the usual fuel. Acetone, always present in acetylene cylinders, can affect analytical results. The cylinder should be replaced at 50 psig (345 kPa).

NOTE 5—**Warning:** "Purified" grade acetylene containing a special proprietary solvent rather than acetone should not be used with poly(vinyl chloride) tubing as weakening of the tubing walls can cause a hazardous situation.

19.4 *Pressure-Reducing Valves*—The supplies of fuel and oxidant shall be maintained at pressures somewhat higher than the controlled operating pressure of the instrument by suitable valves.

20. Reagents

20.1 *Chromium Solution, Stock (1 mL = 1.0 mg Cr)*—Dissolve 2.828 g of primary standard potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) in 200 mL of water and dilute to 1 L.

20.2 *Chromium Solution, Standard (1 mL = 0.1 mg Cr)*—Dilute 100.0 mL of the chromium stock solution and 1 mL of HNO_3 (sp gr 1.42) to 1 L with water.

20.3 *Hydrochloric Acid (sp gr 1.19)*—Concentrated hydrochloric acid (HCl).

NOTE 6—If a high reagent blank is obtained, distill the HCl or use a spectrograde acid. **Caution**—When HCl is distilled an azeotropic mixture is obtained (approximately 6 N HCl). Therefore, whenever concentrated HCl is specified for the preparation of a reagent or in the procedure, use double the amount specified if a distilled acid is used.

20.4 8-Hydroxyquinoline Solution (100 g/L)—Dissolve 50 g of 8-hydroxyquinoline in 35 mL of HCl (sp gr 1.19). Warm the mixture gently on a hot plate to facilitate dissolution. Transfer to a 500-mL volumetric flask and bring to volume with the careful addition of water. Use a hood.

20.5 Nitric Acid (sp gr 1.42)—Concentrated nitric acid (HNO₃).

NOTE 7—If a high reagent blank is obtained, distill the HNO₃ or use a spectrograde acid.

20.6 Nitric Acid (1 + 499)—Add 1 volume of HNO₃(sp gr 1.42) to 499 volumes of water.

21. Standardization

21.1 Prepare 100 mL each of a blank and at least four standard solutions, containing 1 mL of 8-hydroxyquinoline solution (100 g/L)/10 mL of standard, to bracket the expected chromium concentration range of the samples to be analyzed, by diluting the standard chromium solution (see 20.2) with HNO₃(1 + 499). Prepare the standards each time the test is to be performed.

21.2 To determine the total recoverable chromium, add 0.5 mL of HNO₃(sp gr 1.42) and proceed as directed in 22.2–22.4. To determine dissolved chromium, proceed with 21.3.

21.3 Aspirate the blank and standards and record the absorbance or concentration at 357.9 nm. Aspirate HNO₃(1 + 499) between each standard.

21.4 Prepare an analytical curve by plotting the absorbance versus concentration for each standard on linear graph paper. Alternatively, read directly in concentration if this capability is provided with the instrument.

22. Procedure

22.1 Measure 100.0 mL of a well-mixed acidified sample into a 125-mL beaker or flask.

NOTE 8—If only dissolved chromium is to be determined, start with 22.5.

22.2 Add 5 mL of HCl (sp gr 1.19) to each sample.

22.3 Heat the samples on a steam bath or hotplate in a well-ventilated hood until the volume has been reduced to 15 to 20 mL, making certain that the samples do not boil.

NOTE 9—When analyzing brines and samples containing appreciable amounts of suspended matter or dissolved solids, the amount of reduction in the volume is left to the discretion of the analyst.

22.4 Cool and filter the samples through a suitable filter such as fine-textured, acid-washed, ashless paper, into 100-mL volumetric flasks. Wash the filter paper two to three times with water and bring to volume.

22.5 Pipette 10.0 mL of sample into a 50-mL beaker and add 1.0 mL of 8-hydroxyquinoline solution.

22.6 Aspirate each filtered and acidified sample and determine its absorbance or concentration. Aspirate HNO₃(1 + 499) between each sample.

23. Calculation

23.1 Calculate the concentration of chromium in the sample, in milligrams per liter, using the analytical curve

TABLE 2 Determination of Bias, Atomic Absorption, Direct

	Amount Added, mg/L	Amount Found, mg/L	Bias	Bias, %	Statistically Significant (95 % confidence level)
Reagent water	0.4	0.399	−0.001	−0.25	no
	3.0	2.89	−0.11	−3.7	no
	7.0	6.99	−0.01	−0.14	no
Selected water matrices	0.4	0.425	+ 0.025	+ 6.2	yes
	3.0	3.095	+ 0.095	+ 3.2	no
	7.0	7.180	+ 0.180	+ 2.6	no

prepared in 21.4. Alternatively, read directly in concentration if this capability is provided with the instrument.

24. Precision and Bias⁵

24.1 The overall precision (S_T) of this test method within its designated range for six laboratories, which include a total of nine operators analyzing each sample on three different days, varies linearly with the chromium concentration, X , in milligrams per liter.

24.1.1 For reagent water:

$$S_T = 0.097X + 0.010 \quad (2)$$

24.1.2 For selected water matrices:

$$S_T = 0.079X + 0.019 \quad (3)$$

where:

S_T = overall precision, mg/L, and

X = concentration of chromium, mg/L.

24.2 Single-operator precision did not differ significantly from overall precision.

24.3 Recoveries of known amounts of chromium from reagent water and selected water matrices are given in Table 2.

24.4 The selected waters used in this study are not available. It is the user's responsibility to ensure the validity of the test method for waters of untested matrices.

24.5 Precision and bias for this test method conforms to Practice D2777 – 77, which was in place at the time of collaborative testing. Under the allowances made in 1.4 of D2777 – 06, these precision and bias data do meet existing requirements for interlaboratory studies of Committee D19 test methods.

TEST METHOD C—ATOMIC ABSORPTION, GRAPHITE FURNACE

25. Scope

25.1 This test method covers the determination of dissolved and total recoverable chromium in most waters and wastewaters.

25.2 This test method is applicable in the range from 5 to 100 µg/L of chromium (Refer to Practice D3919, Footnote in Table 1) based on a 20-µL sample size. The range can be increased or decreased by varying the volume of sample injected or the instrumental settings. High concentrations may

⁵ Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR:D19-1036.

be diluted but preferably should be analyzed by direct aspiration atomic absorption spectrophotometry.

25.3 This test method has been used successfully with reagent water, stack scrubber water, lake water, filtered tap water, river water, condensate from medium BTU coal gasification process, well water, and production plant water. It is the user's responsibility to ensure the validity of the test method for waters of untested matrices.

26. Summary of Test Method

26.1 Chromium is determined by an atomic absorption spectrophotometer used in conjunction with a graphite furnace. A sample is placed in a graphite tube, evaporated to dryness, charred (pyrolyzed or ashed), and atomized. Since the graphite furnace uses the sample much more efficiently than flame atomization, the detection of low concentrations of elements in small sample volumes is possible. Finally, the absorption signal during atomization is recorded and compared to standards. A general guide for the application of the graphite furnace is given in Practice D3919.

26.2 Dissolved chromium is determined on a filtered sample with no pretreatment.

26.3 Total recoverable chromium is determined acid digestion and filtration. Because chlorides interfere with furnace procedures for some metals, the use of hydrochloric acid in any digestion or solubilization step shall be avoided. If suspended material is not present, this digestion and filtration may be omitted.

27. Interferences

27.1 For a complete discussion on general interferences with furnace procedures, refer to Practice D3919.

28. Apparatus and Materials

28.1 *Atomic Absorption Spectrophotometer*, for use at 357.9 nm with background correction. See Note 10 and Note 11.

NOTE 10—A wavelength other than 357.9 nm may be used if it has been determined to be suitable. Greater linearity may be obtained at high concentrations by using a less sensitive wavelength.

NOTE 11—The manufacturer's instructions should be followed for all instrumental parameters.

28.2 *Chromium Light Source*, chromium hollow-cathode lamp. A single-element lamp is preferred, but multielement lamps may be used.

28.3 *Graphite Furnace*, capable of reaching temperatures sufficient to atomize the element of interest.

28.4 *Graphite Tubes*, compatible with furnace device. In this instance and to eliminate the possible formation of carbides, pyrolytically coated graphite tubes are recommended.

28.5 *Pipettes*, microlitre with disposable tips. Sizes may range from 1 μ L to 100 μ L, as required.

28.6 *Argon*, standard, welders grade, commercially available. Hydrogen may also be used if recommended by the instrument manufacturer.

28.7 *Data Storage and Reduction Device*—Computer and microprocessor controlled devices, or a strip chart recorder, shall be utilized for data collection, reduction, storage, and problem recognition (drift, incomplete atomization, changes in

sensitivity, etc.). Strip chart recorders shall have a full scale deflection time of 0.2 s or less to ensure accuracy.

28.8 *Automatic Sampling*, may be used if available.

29. Reagents

29.1 *Chromium Solution, Stock* (1.0 mL = 1.0 mg Cr)—See 20.1.

29.2 *Chromium Intermediate Solution*, (1.0 mL = 10 μ g Cr)—Dilute 10.0 mL of chromium stock solution (20.1) and 1 mL of HNO₃(sp gr 1.42) to 1 L with water.

29.3 *Chromium Solution, Standard* (1.0 mL = 0.10 μ g Cr)—Dilute 10.0 mL of chromium intermediate solution (29.2) and 1 mL of HNO₃(sp. gr. 1.42) to 1 L with water. This standard is used to prepare working standards at the time of the analysis.

29.4 *Nitric Acid* (sp gr 1.42)—Concentrated nitric acid (HNO₃).

30. Standardization

30.1 Initially, set the instrument in accordance with the manufacturer's specifications. Follow the general instructions in Practice D3919.

31. Procedure

31.1 Clean all glassware to be used for preparation of standard solutions or in the digestion step, or both, by soaking the glassware overnight in HNO₃(1 + 1) and then rinsing with water.

NOTE 12—Traces of chromium may be sometimes found in laboratory distilled water. It is the responsibility of the analyst to make certain, through analysis of appropriate blanks, that water used for diluting and rinsing is free from detectable amounts of chromium.

31.2 Measure 100.0 mL of each standard and well-mixed sample into 125-mL beakers or flasks.

31.3 For total recoverable chromium, add 5 mL HNO₃(sp gr 1.42) to each standard and sample and proceed as directed in 31.4–31.6. If only dissolved chromium is to be determined, filter the unacidified sample through a 0.45- μ m membrane filter, acidify, and proceed to 31.6.

31.4 Heat the samples at 95°C on a steam bath or hotplate in a well-ventilated fume hood until the volume has been reduced to 15 to 20 mL, making certain that the samples do not boil (see Note 9).

31.5 Cool and filter the sample through a suitable filter such as fine-textured, acid washed, ashless paper, into a 100-mL volumetric flask. Wash the filter paper two or three times with water and bring to volume. See Note 13.

NOTE 13—If suspended material is not present, this filtration may be omitted. However, the sample must still be diluted to 100 mL.

31.6 Inject a measured aliquot of sample into the furnace device following the directions as provided by the particular instrument manufacturer. Refer to Practice D3919.

32. Calculation

32.1 Determine the concentration of chromium in each sample by referring to Practice D3919.

TABLE 3 Determination of Bias and Overall Precision in Reagent Water, Atomic Absorption, Graphite Furnace

Amount Added, µg/L	Amount Found, µg/L	s_T , µg/L	Bias, µg/L	Bias, %	Statistically Significant
8.0	8.1	1.78	+ 0.1	+ 1.25	no
10.0	9.5	2.28	– 0.5	– 5.0	no
28.0	27.9	3.93	– 0.1	– 0.36	no

TABLE 4 Determination of Bias and Overall Precision in Water of Choice, Atomic Absorption, Graphite Furnace

Amount Added, µg/L	Amount Found, µg/L	s_T , µg/L	Bias, µg/L	Bias, %	Statistically Significant
8.0	6.67	1.85	– 1.33	– 16.6	yes
10.0	10.83	3.42	+ 0.83	+ 8.3	no
28.0	28.2	5.0	+ 0.2	+ 0.7	no

33. Precision and Bias ⁶

33.1 The precision of this test method was tested by 15 laboratories in reagent water, stack scrubber water, lake water, filtered tap water, river water, tap water, condensate from a medium BTU coal gasification process, well water, and production plant water. The round-robin study upon which these precision data are based involved the determination of numerous other metals. Replicate determinations were not requested in order to simplify the study and ensure generation of data for all metals. Thus, no single-operator precision data can be calculated. Bias data and overall precision data are given in **Table 3** and **Table 4**.

33.2 These data may not apply to waters of other matrices, therefore, it is the responsibility of the analyst to ensure the validity of the test method in a particular matrix.

33.3 Precision and bias for this test method conforms to Practice **D2777** – 77, which was in place at the time of collaborative testing. Under the allowances made in 1.4 of Practice **D2777** – 06, these precision and bias data do meet existing requirements for interlaboratory studies of Committee D19 test methods.

34. Quality Control (QC)

34.1 The following quality control information is recommended for the determination of chromium in water.

34.2 For each method the instrument shall be calibrated using a minimum of four calibration standards and a calibration blank. The calibration correlation coefficient shall be equal to or greater than 0.990. In addition to the initial calibration blank, a calibration blank shall be analyzed at the end of the batch run to ensure contamination was not a problem during the batch analysis.

34.3 An instrument check standard shall be analyzed at a minimum frequency of 10 % throughout the batch analysis. The value of the instrument check standard shall fall between 80 % and 120 % of the true value.

34.4 Two method blanks shall be prepared ensuring that an adequate method blank volume is present for a minimum of seven repetitive analysis. The standard deviation of the method blank is used to determine the minimum detectable concentration of each sample and control in the batch.

34.5 A Laboratory Control Sample shall be analyzed with each batch of samples at a minimum frequency of 10 %.

34.6 If the QC for the sample batch is not within the established control limits, reanalyze the samples or qualify the results with the appropriate flags, or both. (Practice **D5847**)

34.7 Blind control samples should be submitted by an outside agency in order to determine the laboratory performance capabilities.

35. Keywords

35.1 atomic absorption; chromium; graphite furnace; hexavalent chromium; photometric; water

⁶ Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR:D19-1103.

ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM International Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website (www.astm.org/COPYRIGHT/).

Anexo 14. Panel fotográfico

Figura 34

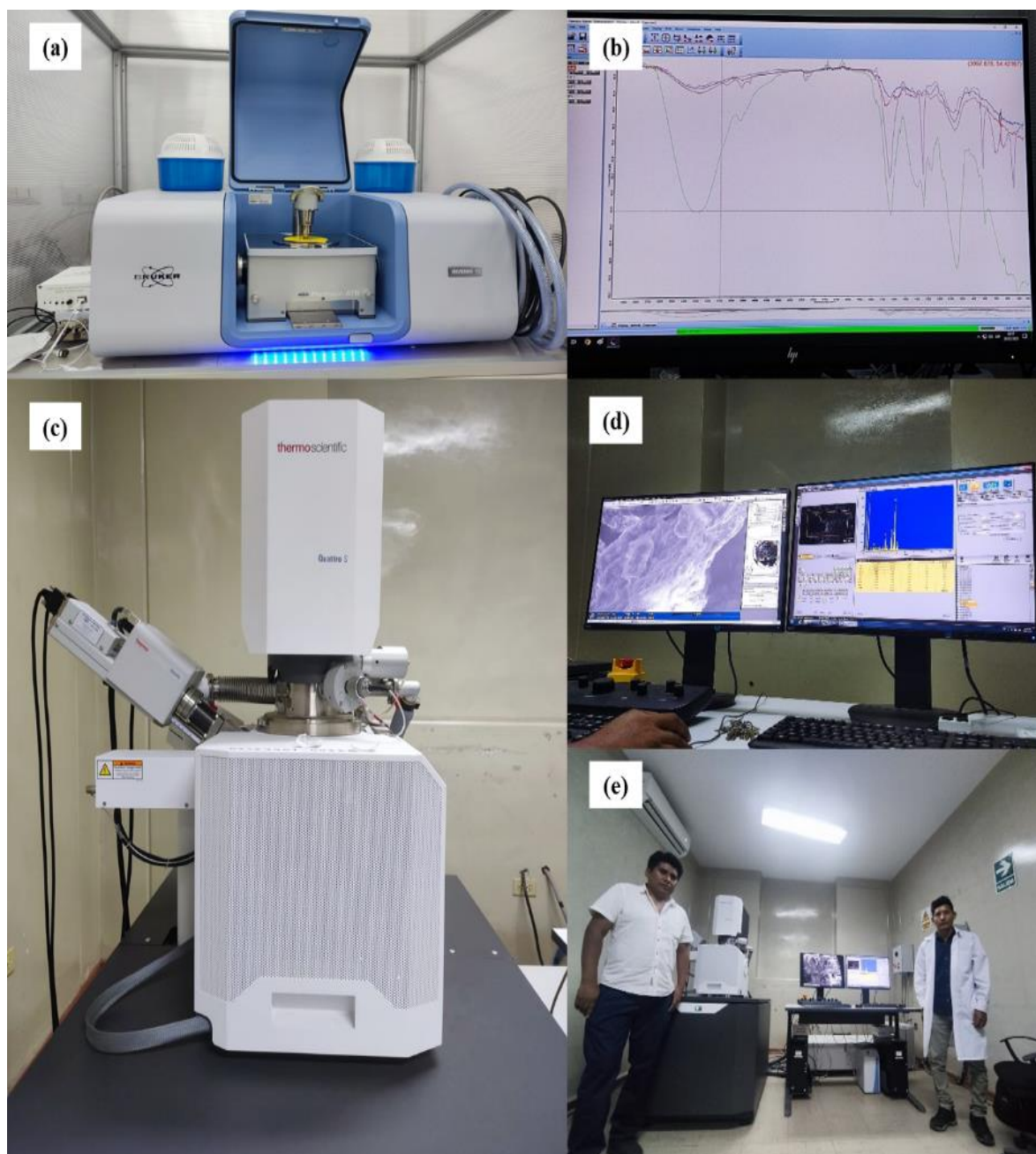
Preparación del biosorbente



Nota. Recolección (a), pesado (b), lavado con agua corriente (c), lavado con agua desionizada (d), secado (e y f), molienda (g) y biomasa de pericarpio de cacao (h).

Figura 35

Caracterización del biosorbente



Nota. Equipo FTIR (a), espectros de FTIR (b), equipo SEM/EDX (c), obtención de micrografías de la superficie del pericarpio de cacao (d y e).

Figura 36

Experimentos de biosorción de Cr (VI)



Nota. Preparación de las soluciones (a), agitación (b), filtración (c), adición de la solución de difenilcarbazida (d) y ácido fosfórico (e), colocación de las celdas en el equipo (f y g), lectura de las soluciones en el equipo UV/VIS para conocer las concentraciones iniciales y finales (h).