

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE MERCURIO EN AGUAS RESIDUALES,
MEDIANTE ADSORCIÓN CON CÁPSULAS DE BORRA DE CAFÉ
GELIFICADAS EN ALGINATO DE SODIO**

NATALIA GONZÁLEZ PRIETO

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C**

2019

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE MERCURIO EN AGUAS RESIDUALES,
MEDIANTE ADSORCIÓN CON CÁPSULAS DE BORRA DE CAFÉ
GELIFICADAS EN ALGINATO DE SODIO**

NATALIA GONZÁLEZ PRIETO

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERA QUÍMICA**

Director,

ALEJANDRO PÉREZ FLOREZ

Químico, M.Sc., Ph.D.

Codirector,

CRISPÍN ASTOLFO CELIS

Químico, M.Sc., Ph.D.

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA

FACULTAD DE INGENIERÍAS

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BOGOTÁ D.C

2019

Nota de aceptación:

Ing. Jaime E. Arturo Calvache

Ing. Felipe Correa Mahecha

Bogotá D.C., agosto de 2019.

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. Mario Posada García-Peña

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectoría Académica y de Posgrados

Dr. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano Facultad de Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arismendi

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. Leonardo de Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Dedico este proyecto en primer lugar a Dios, quien guía mis pasos para ser luz en mi vida.

A mis padres, Fabiola Prieto y Julián González por su guía y apoyo incondicional a lo largo de mi vida y mi carrera profesional, porque son mi ejemplo, motivación y razón de mí existir. A mi hermano Julián, por su acompañamiento y apoyo en cada momento, porque crecí con su ejemplo de rectitud, responsabilidad y sus consejos, cortos pero sustanciosos. En general, a mi familia, que me ha brindado su apoyo en todo momento, a mi Tía Aida y mi Tío Jorge que son como mis padres, que siempre han buscado darme todo lo que pueden dentro de lo que tienen, sin esperar nada a cambio.

A mis amigos, quienes me han acompañado a lo largo de este proyecto, que con paciencia y consejo me han ayudado a superar las adversidades.

A todos, gracias por hacer parte de mi formación y mi vida, gracias por ayudarme a ser mejor.

Natalia González Prieto

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios y a mi familia, por guiarme en este camino, por permitirme llegar a estas instancias, dándome fuerzas y bendiciones para salir adelante.

A la Ingeniera Sandra Liliana Mesa Espitia, docente de la Universidad de América y orientadora de este proyecto, quien me ha dado su guía y consejo para el correcto cumplimiento de los objetivos, gracias por su dedicación y apoyo en cada momento.

A Alejandro Pérez Flores, director de este proyecto, por darme guía y apoyo, por transmitir sus conocimientos y brindarme su confianza para realizar esta investigación, por aportar consejos tanto para mi vida profesional como personal.

Al grupo de investigación de tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana por darme la oportunidad de realizar esta investigación en sus instalaciones, facilitándome los laboratorios, equipos y colaboración; especialmente a Alejandra Barriga, quien me acompañó y guio en el manejo de los equipos, a Lorena y Julián, quienes me brindaron su consejo en los momentos de duda, a todos, muchas gracias por dejarme hacer parte de su equipo.

A David Alejandro Vásquez Vargas, quien fue mi compañía a lo largo de mi carrera profesional y en la realización de este proyecto, gracias por tu consejo y dedicación en cada momento, por corregirme y darme luz en los momentos de dificultad.

Y a todas las personas que de una u otra forma ayudaron a la culminación de este proyecto

CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	19
OBJETIVOS	21
1. MARCO TEÓRICO	22
1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA	22
1.1.1 Fuentes de contaminación.	22
1.1.2 Principales contaminantes.	22
1.2 CONTAMINANTES ESPECÍFICOS	23
1.2.1 Colorantes	23
1.2.2 Mercurio	25
1.3 AGUAS RESIDUALES	28
1.3.1 Aguas residuales domésticas	28
1.3.2 Agua residual industrial	28
1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES	28
1.4.1 Pretratamiento	28
1.4.2 Tratamiento Primario	29
1.4.3 Tratamiento secundario	29
1.4.4 Tratamiento terciario o avanzado	30
1.5 ADSORCIÓN	30
1.5.1 Adsorción física	30
1.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	31
1.6.1 Langmuir	32
1.6.2 Freundlich	33
1.7 MODELOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN	33
1.7.1 Modelo de Lagergren de pseudo primer orden	33
1.7.2 Modelo Ho de pseudo segundo orden	34
1.8 BIOADSORBENTES	34
1.8.1 Residuos de café	34
1.9 GELES DE ALGINATO	35
1.9.1 Alginato de sodio	36
1.9.2 Cloruro de calcio	36
1.10 MARCO LEGAL	37
2. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA ENCAPSULACIÓN DEL ADSORBENTE EN ALGINATO DE SODIO	38
2.1 PRETRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA	38
2.2 ADSORCIÓN DEL CAFÉ	40
2.3 ENCAPSULACIÓN	42
2.4 ADSORCIÓN DE LAS ESFERAS DE CAFÉ	45

3.	VARIABLES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO EN LAS CÁPSULAS	49
3.1	CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA BORRA DE CAFÉ	49
3.2	DISEÑO DE EXPERIMENTOS	53
4.	NATURALEZA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN	61
4.1	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	61
4.1.1	Preparación de los patrones de mercurio para la elaboración de las isotermas	61
4.1.2	Carga en el equilibrio	62
4.1.3	Elaboración de las isotermas	63
4.2	CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE	70
5.	COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EVALUADO	74
5.1	CINÉTICA DE ADSORCIÓN	74
5.2	ESTUDIO DE LOS CICLOS DE VIDA ÚTIL DEL ADSORBENTE SIN DESORCIÓN	80
6.	CONCLUSIONES	83
7.	RECOMENDACIONES	85
	BIBLIOGRAFÍA	86
	ANEXOS	91

LISTA DE IMÁGENES

	pág
Imagen 1. Estructura del cristal violeta	24
Imagen 2. Estructura del azul de metileno	24
Imagen 3. Estructura de la fucsina básica	25
Imagen 4. Equipo de seguimiento de la concentración de mercurio DMA 80	27
Imagen 5. Esquema de fisisorción	31
Imagen 6. Esquema de quimisorción	31
Imagen 7. Isoterma de Langmuir	32
Imagen 8. Estructura de los geles de alginato (alginato de calcio)	36
Imagen 9. Resultados del lavado de café en agua caliente y ultrasonido.	39
Imagen 10. Diagrama de flujo del pretratamiento de la materia prima	39
Imagen 11. Adsorción de solución de tinción de gram en borra de café en polvo (25°C, 1 atm y 240 rpm)	40
Imagen 12. Adsorción en café con filtro.	41
Imagen 13. Adsorción en reactor batch de 2L	41
Imagen 14. Diagrama de flujo de la elaboración de las perlas	45
Imagen 15. Adsorción de colorantes en esferas de borra de café	46
Imagen 16. Adsorción de Hg en perlas de alginato de calcio y café	46
Imagen 17. Adsorción de Hg en borra de café en polvo	48
Imagen 18. Mastersizer 3000	51
Imagen 19. Desarrollo de la adsorción del diseño experimental	55
Imagen 20. Imagen de las perlas en estereoscopio	70
Imagen 21. FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss	71
Imagen 22. Resultado de SEM antes y después de la adsorción	71
Imagen 23. Mapping del adsorbente por componente	72

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Datos bibliográficos para estandarización del método de encapsulación	42
Tabla 2. Propiedades de partículas	52
Tabla 3. Parámetros establecidos para el proceso	53
Tabla 4. Diseño factorial experimental 2^2	54
Tabla 5. Concentración de mercurio en el río Boque	55
Tabla 6. Resultados del diseño experimental y su duplicado	56
Tabla 7. Datos para determinar la masa de alginato	57
Tabla 8. Análisis de varianza	59
Tabla 9. Diluciones para la elaboración de las isothermas	62
Tabla 10. Concentraciones de Hg para las isothermas de adsorción	62
Tabla 11. Cargas en el equilibrio para cada concentración de Hg tomada	63
Tabla 12. Criterios de factor de separación	65
Tabla 13. Parámetros de equilibrio de las isothermas evaluadas	69
Tabla 14. Resultados de SEM de la composición aparente antes y después de la adsorción	73

LISTA DE GRÁFICAS

	pág
Gráfico 1. Curva de adsorción de Hg en capsulas de alginato de calcio y café	47
Gráfico 2. Curva de distribución de tamaño de borra de café	50
Gráfico 3. Curva de distribución de tamaño realizada en el equipo Mastersizer 3000	51
Gráfico 4. Adsorción de Hg en capsulas discriminando el tamaño de partícula (250 μm)	53
Gráfico 5. Diseño experimental y duplicado	56
Gráfico 6. Curva de adsorción 1% de alginato de sodio y 3g de borra de café	57
Gráfico 7. Isoterma de Langmuir a temperatura ambiente (16°C)	64
Gráfico 8. Factor de separación en función de la concentración inicial de Hg	66
Gráfico 9. Isoterma de Freundlich a temperatura ambiente (16°C)	67
Gráfico 10. Isoterma de adsorción de Hg en cápsulas de borra de café a temperatura ambiente (16°C)	69
Gráfico 11. Cinética de pseudo primer orden	75
Gráfico 12. Cinética de pseudo segundo orden	76
Gráfico 13. Cambio de la energía libre de adsorción	79
Gráfico 14. Difusión intraparticulada	80
Gráfico 15. Ciclos de vida útil del adsorbente sin desorción	81

LISTA DE ECUACIONES

	pág
Ecuación 1. Comportamiento de la isoterma de Langmuir	32
Ecuación 2. Comportamiento de la isoterma de Freundlich	33
Ecuación 3. Modelo de pseudo primer orden	34
Ecuación 4. Modelo de pseudo segundo orden	34
Ecuación 5. Diámetro medio de superficie-volumen (D_s)	52
Ecuación 6. Diámetro medio de masa (D_m)	52
Ecuación 7. Diámetro medio de volumen (D_v)	52
Ecuación 8. Volumen del picnómetro	57
Ecuación 9. Densidad de alginato de sodio	58
Ecuación 10. Masa total de alginato	58
Ecuación 11. Concentración de alginato en cada perla	58
Ecuación 12. Masa de Hg	58
Ecuación 13. Relación Hg/borra de café	58
Ecuación 14. Volumen de alícuota	62
Ecuación 15. Alícuota	62
Ecuación 16. Carga en el equilibrio	63
Ecuación 17. Carga en el equilibrio	63
Ecuación 18. Isoterma de Langmuir	64
Ecuación 19. Ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir	64
Ecuación 20. Ecuación del ajuste de Langmuir	65
Ecuación 21. Carga máxima	65
Ecuación 22. Constante de adsorción de Langmuir	65
Ecuación 23. Factor de separación	66
Ecuación 24. Isoterma de Freundlich	67
Ecuación 25. Ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich	67
Ecuación 26. Ecuación que describe el modelo de adsorción evaluado	68
Ecuación 27. Coeficiente de favorabilidad	68
Ecuación 28. Constante de adsorción de Freundlich	68
Ecuación 29. Modelo de pseudo primer orden	75
Ecuación 30. Ecuación integrada de pseudo primer orden	75
Ecuación 31. Modelo de pseudo segundo orden	76
Ecuación 32. Integral del modelo de pseudo segundo orden	76
Ecuación 33. Cinética de pseudo segundo orden	77
Ecuación 34. Carga en el equilibrio	77
Ecuación 35. Constante cinética de pseudo segundo orden	77
Ecuación 36. Constante aparente de equilibrio	78
Ecuación 37. Constante estándar de equilibrio	78
Ecuación 38. Energía libre de adsorción	78
Ecuación 39. Ecuación linealizada de la energía libre	78
Ecuación 40. Energía libre linealizada	79
Ecuación 41. Difusión intraparticulada	80

LISTA DE ANEXOS

	pág
Anexo A. Resolución 0631 de 2015, artículo 10	92
Anexo B. Adsorción de hg en 200 ml de solución de 3 ppm de hg	93
Anexo C. Curva de distribución de tamaño de partícula	93
Anexo D. Resultados de la curva de distribución de tamaño realizada en el equipo mastersizer 3000	93
Anexo E. Concentraciones de hg del diseño experimental y el duplicado	94
Anexo F. Anova, análisis de varianza de dos factores con dos muestras por grupo con $\alpha=0,1$	94
Anexo G. Datos obtenidos para la elaboración de las isothermas de adsorción	95
Anexo H. Mapping de la composición del material vista en sem antes de la adsorción	95
Anexo I. Mapping de la composición del material vista en sem después de la adsorción	96
Anexo J. Datos obtenidos para la elaboración de los modelos cinéticos de adsorción	96
Anexo K. Resultados de adsorción del estudio de la vida útil del adsorbente sin desorción	97
Anexo L. Equivalencia internacional de tamices	97
Anexo M. Equivalencia de mallas	98

LISTA DE ABREVIATURAS

Alg:	Alginato de sodio
°C:	Grado Celsius
C₀:	Concentración inicial
[CaCl₂]:	Concentración de cloruro de calcio
C_e:	Concentración en el equilibrio
CE:	Contaminante emergente
DMA 80:	Analizador Directo de Mercurio
EDX:	Detector de Energía Dispersa
ITAM:	Investigación en tecnología ambiental y de materiales
k₁:	Constante de cinética de adsorción de primer orden
k₂:	Constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden
K_L:	Constante de afinidad de Langmuir
K_f:	Constante de equilibrio de Freundlich
m:	Masa
n:	Coeficiente de afinidad
P_A:	Presión de saturación
PUJ:	Pontificia Universidad Javeriana
q_e:	Carga en el equilibrio
q_t:	Carga en el tiempo t
q_{max}:	Capacidad máxima de adsorción
R²:	Factor de correlación
R_L:	Factor de separación de Langmuir
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
Sln:	Solución
V_m:	Volumen necesario de gas para recubrir una superficie
α:	Nivel de significancia
θ:	Fracción de superficie recubierta

GLOSARIO

ADSORCIÓN: proceso mediante el cual un compuesto es retenido en la superficie de un material, puede ser un proceso físico (reversible) o químico (irreversible).

ADSORBENTE: hace referencia al material que adsorbe, este suele ser sólido.

AGUAS RESIDUALES: concepto que hace referencia a agua contaminada por elementos tóxicos proveniente de actividades humanas o industriales tales como las aguas domésticas, urbanas e industriales.

BATCH: proceso en el que ocurre una reacción en donde no existe flujo de entrada ni de salida y ocurre con agitación constante.

BIOMAGNIFICACIÓN: término que hace referencia a la tendencia de productos químicos a propagarse en la cadena de alimentación y a aumentar su concentración a medida que asciende de nivel en la cadena.

CINÉTICA QUÍMICA: parte de la química que estudia la velocidad de las reacciones químicas y hace referencia a la variación de las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo.

COLORANTE: sustancia de origen químico o biológico que posee la capacidad de teñir y fijarse a ciertos sustratos, es soluble en agua y disolventes orgánicos y están compuestos principalmente por anilina.

CONCENTRACIÓN: hace referencia a la proporción de soluto y solvente en una solución química.

CROSSLINKING: o entrecruzamiento, se define como la unión entre moléculas poliméricas, mediante enlaces covalentes o iónicos.

DEGRADACIÓN: término que hace referencia al proceso que modifica las propiedades químicas de un elemento o solución, disminuyendo dichas propiedades en presencia de otras sustancias.

DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO: parámetro que se refiere a la cantidad de oxígeno necesario para degradar mediante oxidación, la carga orgánica que se encuentra en el agua.

DESORCIÓN: hace referencia a la eliminación o remoción de materia desde un medio adsorbente, contrario a la adsorción.

ENCAPSULACIÓN: proceso mediante el cual se reúnen o agrupan todos los elementos que pertenecen a una misma entidad en un entorno con los mismos límites dentro de una estructura.

ESFERIFICACIÓN: técnica que da forma de esfera a un elemento líquido, las esferas tienen una consistencia externa de gel y líquida en el interior.

ISOTERMA DE ADSORCIÓN: curva que representa la relación de la carga de un elemento en el equilibrio en función del adsorbente, cuyos puntos fueron medidos a la misma temperatura en un tiempo determinado.

MAPPING: o mapeo, es una técnica utilizada en la caracterización de sólidos que presenta la distribución de los compuestos químicos en la superficie de un material.

MERCURIO: elemento químico representado en la tabla periódica por el símbolo Hg y cuyo número atómico es 80, se clasifica como un metal pesado y se encuentra en estado líquido, solo es soluble en soluciones oxidantes.

REPRODUCIBILIDAD: es la capacidad de un experimento de ser replicado.

TINCIÓN DE GRAM: método de tinción utilizado para teñir paredes bacterianas con el fin de diferenciar las bacterias gram positivas y gram negativas, las cuales se tiñen de color azul y color naranja, respectivamente.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo principal evaluar la remoción de mercurio en aguas residuales, mediante la adsorción con cápsulas de borra de café gelificadas en alginato de sodio, empleando el método de entrecruzamiento o crosslinking, por medio del cual dos moléculas se unen químicamente generando polímeros¹. Para ello fue necesario evaluar el efecto de la encapsulación de café en la adsorción, haciendo una comparación entre la borra de café en polvo y la borra de café encapsulada, mediante pruebas preliminares con colorantes, encontrando que no existe diferencia significativa entre ambas matrices de adsorción y posteriormente realizando la adsorción en una solución patrón de mercurio comparable a la solución analizada en las primeras pruebas realizadas.

Inicialmente, a partir de la determinación de las variables principales que afectan la encapsulación, mediante un diseño experimental factorial 2², se definió que el mejor adsorbente corresponde a la preparación en una solución de alginato de sodio al 2% con 0,015 g/L de café en la adsorción. Así mismo, se encontró mediante recopilación bibliográfica que la concentración de cloruro de calcio no tiene ningún efecto en la adsorción, así como la temperatura, presión, pH y velocidad de agitación; alcanzando un 90 % de remoción de Hg a partir de un patrón de 50 ppb.

De igual forma se realizó una caracterización del adsorbente, encontrando las propiedades superficiales del adsorbente que favorecen este proceso, permitiendo así la determinación de la cinética del proceso, identificando que se ajusta al modelo isotérmico de Freundlich y estableciendo que el comportamiento cinético de este modelo posee una constante cinética de adsorción de pseudo segundo orden de $k_2=0,4167 \mu\text{g/g}\cdot\text{min}$ con una capacidad de adsorción de q_e de $0,3810 \mu\text{g/g}$, lo cual sugiere que la velocidad adsorción de Hg en la borra de café es eficiente en las primeras etapas del proceso y que esta disminuye a medida que se alcanza el equilibrio.

Palabras Claves: Borra de café, encapsulamiento, isothermas de adsorción, remoción de mercurio.

¹ GONZÁLEZ A. Gisley. Estabilidad e intercambio de iones calcio en geles de alginato. Reporte de residencia profesional, Departamento de Ingeniería química y bioquímica. Instituto tecnológico de Durango. 2009

INTRODUCCIÓN

El creciente vertimiento de residuos industriales en fuentes hídricas ha aumentado en los últimos años, según afirmó UNESCO: *“el 80% del agua residual retorna al ecosistema sin ser tratada ni reutilizada”*², reduciendo las fuentes de agua dentro de los estándares de calidad y perjudicando tanto los ecosistemas como la humanidad misma. El mercurio, es un metal pesado proveniente de fuentes naturales como actividades volcánicas, combustión y erosión de suelos, que a pesar de que naturalmente se encuentra en la superficie terrestre, ha sido explotado y liberado con fines industriales, para la minería y refinación de metales, generando un residuo catalogado como contaminante tóxico³, motivo del estudio de diversas técnicas de remoción eficientes y económicas que favorezcan al medio ambiente. El incorrecto tratamiento de las aguas residuales contribuye a la contaminación de los ecosistemas y de la salud humana, generando trastornos en el sistema nervioso, daños renales, toxicidad cardiovascular, alteraciones cutáneas y trastornos respiratorios⁴, deteriorando la vida misma.

En Colombia, la principal afección a la calidad del agua corresponde a material biodegradable, no biodegradable y metales pesados como el mercurio, este último aporta más de 205 toneladas al suelo y ríos a nivel nacional⁵, contaminando la flora y fauna terrestre, causando efectos secundarios tanto en los ecosistemas como en la población expuesta. La comunidad de Monterrey, Simití en el sur de Bolívar, es un ejemplo claro de este tipo de afecciones, ya que su única fuente de agua corresponde al cauce del río Boque, el cual aguas arriba es contaminado por mercurio producto de la explotación minera aurífera. A nivel nacional e internacional, se han aplicado tecnologías de remoción de mercurio por membranas, coagulación, precipitación química, fitorremediación, entre otras⁶, que buscan cumplir con los requerimientos normativos de aguas residuales, pero muchas veces no son tan eficientes, pues requieren tiempos de residencia muy extensos o no remueven en su totalidad el material contaminante.

Con la intención de generar alternativas viables para el tratamiento de aguas residuales, grupos de investigación como el de tecnología ambiental y de materiales (ITAM) de la Pontificia Universidad Javeriana (PUJ), han dado inicio a la búsqueda de materiales capaces de degradar, retener o adsorber estos contaminantes,

² ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS, Agua [En línea]: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/water/index.html>, [citado el 10 de octubre de 2018]

³ . MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Diagnostico Nacional de Salud Ambiental. República de Colombia. Diciembre de 2012

⁴ POULIN J., GIBB H., Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local. Organización Mundial de la Salud. Ginebra, 2008.

⁵ MINAMBIENTE. Estudio Nacional del Agua ENA 2014. Gobierno de Colombia.

⁶ GARZÓN JM, RODRÍGUEZ JP. Gestión ambiental de aguas residuales industriales con mercurio proveniente de la minería aurífera a nivel mundial: Estado del arte. Universidad y salud. 2014

permitiendo simplificar las primeras etapas del proceso. Específicamente para la remoción de mercurio, se ha usado electrocoagulación mediante electrodos de hierro y aluminio a distintos potenciales⁷, que, a pesar de ser efectivo para alcanzar los niveles de mercurio permitido, es un método que puede ser muy costoso, también se ha estudiado la adsorción de metales pesados con carbones activados y biomateriales que han resultado ser favorables para dicho proceso, pero no han logrado alcanzar los estándares de calidad establecidos para el contenido de ellos en aguas residuales⁸.

Por otra parte, se encontró que la borra de café es un residuo proveniente de la preparación de la bebida de café en donde solo el 9,5% en peso del fruto termina en la bebida y el 90,5% queda como residuo, teniendo en cuenta que se producen más de 7 millones de toneladas de café al año⁹, este proyecto busca aprovechar los residuos de café provenientes de la preparación de tinto a nivel nacional y con el fin de reducir el impacto generado en el contexto descrito, el presente trabajo se enfoca en la descontaminación de aguas residuales que contienen mercurio, empleando un proceso económico y de fácil acceso e implementación, mediante la adsorción de mercurio con cápsulas de borra de café, sintetizadas a partir de una solución de borra de café en alginato de sodio, para facilitar el manejo del mismo y que asegure condiciones de operación estándar, con requerimientos de temperatura y presión ambientales, metodología aplicada en anteriores estudios para la encapsulación de otros materiales. Presentándose como una alternativa eficiente para la eliminación de mercurio con bajos requerimientos energéticos, disminuyendo los costos y promoviendo la descontaminación de las aguas residuales.

De esta manera se determinó la transferencia de masa de la adsorción de mercurio en las cápsulas de café mediante un análisis de difusión intraparticulada, así como la elaboración de las isotermas de adsorción para establecer las variables correctas de operación, lo cual facilitará futuras investigaciones acerca de la implementación a escala del proyecto planteado, asegurando el mayor rendimiento del adsorbente y mejorando la técnica de síntesis, así como el estudio de la actividad cinética durante la adsorción.

⁷ GARCÍA P, Edison D. Remoción de mercurio en agua residual minera por la técnica de electrocoagulación. Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. 2014

⁸ TEJADA T. C., VILLABONA O. A., GARCÉS J. L., “Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico”, Tecno Lógicas, vol. 18, no. 34, 2015.

⁹ VALENCIA, N. Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. In Seminario Internacional Gestión Integral de residuos Sólidos y Peligrosos, Siglo XXI; pp. 1–10

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la remoción de mercurio en aguas residuales, mediante adsorción con cápsulas de borra de café gelificadas en alginato de sodio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.** Determinar el efecto de la encapsulación de la borra de café en alginato de sodio para la adsorción de mercurio.
- 2.** Identificar las variables que afectan la adsorción de mercurio en las cápsulas de café, mediante un diseño de experimentos.
- 3.** Analizar la naturaleza del proceso de adsorción de las microcápsulas de café mediante la elaboración de las isothermas de adsorción.
- 4.** Establecer el comportamiento cinético del proceso de adsorción evaluado.

1. MARCO TEÓRICO

Con el objetivo de presentar un panorama de la temática propuesta en el proyecto, a continuación, se presentan conceptos básicos y se especifican parámetros correspondientes al fenómeno de adsorción, técnicas de cuantificación de mercurio, conceptos referentes a la adsorción en borra de café, isothermas de adsorción y comportamiento cinético enfocado a la adsorción de mercurio en borra de café.

1.1 CONTAMINACIÓN HÍDRICA

Para afirmar que una fuente de agua se encuentra contaminada, su composición debió ser alterada de forma que no cumple con la calidad para el consumo humano, de animales, plantas y sector industrial¹⁰, esta alteración proviene del vertimiento en la calidad natural del agua de materias, formas de energía o condiciones en el agua. Esta contaminación proviene principalmente de aguas residuales domésticas e industriales, basuras, desechos químicos, entre otros.

1.1.1 Fuentes de contaminación.

- Fuentes naturales: son muy dispersas y no provocan altas concentraciones de contaminación¹¹, son componentes de origen natural que provienen del contacto de la atmósfera y suelo con el cuerpo de agua, son fáciles de identificar y remover, en ocasiones son nocivas para la salud. Como lo es el mercurio propio de la corteza terrestre, algunas sales minerales propias del suelo, magnesio, hierro, calcio, entre otros.
- Fuentes artificiales: también llamadas fuentes de contaminación antropogénica, producidas como consecuencia de las actividades humanas, provocan la presencia de compuestos peligrosos y nocivos para el ambiente y los organismos, la remoción de este tipo de compuestos por lo general es más dispendiosa. Existen cuatro focos principales de contaminación antropogénica²: sector industrial, vertidos urbanos, navegación, agricultura y ganadería; contaminando las fuentes con sólidos en suspensión, metales pesados, materia orgánica, cianuros, taninos, hidrocarburos, nitratos, fosfatos, etc.

1.1.2 Principales contaminantes.

- Microorganismos patógenos: Bacterias, virus, protozoos y otros organismos coliformes hacen parte de este grupo, son la causa de enfermedades como cólera, tifus, hepatitis, gastroenteritis, entre otras. Estos microorganismos, llegan a las fuentes de contaminación contenidos en desechos orgánicos infectados.

¹⁰ ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD, op. cit.

¹¹ ECHARRI PRIM Luis, Ciencias de la tierra y el medio ambiente. Libro electrónico, Ed Teide. 1998. Cap 11. [En línea]: <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/00General/Principal.html> [citado el 10 de octubre de 2018]

- **Desechos orgánicos:** Es el conjunto de residuos orgánicos producidos por los humanos y los animales, incluyen heces y otros materiales que pueden ser degradados por bacterias aerobias (bacterias consumidoras de oxígeno), los índices con los que se mide la presencia de estos desechos son la cantidad de oxígeno disuelto (OD) y la demanda biológica de oxígeno (DBO), debido a que el exceso de estos agota el oxígeno presente.
- **Nutrientes vegetales inorgánicos:** Estos están compuestos por nitratos y fosfatos, son sustancias solubles en el agua y vitales para el desarrollo de las plantas, el exceso de estos compuestos genera el crecimiento desmesurado de algas produciendo la eutrofización (exceso de nutrientes en el agua) y generando podredumbre una vez se cierre el ciclo de vida de la población de las plantas presentes en el cuerpo de agua.
- **Sedimentos y materiales suspendidos:** Por lo general, corresponden a partículas arrastradas por el agua, provenientes del suelo, en términos másicos estos representan la mayor contaminación, sin embargo, son los contaminantes más fáciles de retirar mediante tratamientos preliminares de filtración y coagulación.
- **Sustancias químicas inorgánicas:** compuestos tóxicos que incluyen ácidos, sales y metales, pueden ocasionar daños graves a los seres vivos y afectar los equipos usados para trabajar con agua, causando incrustaciones o incluso corrosión.

1.2 CONTAMINANTES ESPECÍFICOS

Los contaminantes específicos (CE) son aquellos compuestos de diferente origen y naturaleza química, que están presentes en el ambiente en cantidades insignificantes en términos de concentración y pasan desapercibidos, pero su presencia implica efectos ecológicos negativos y nocivos sobre la salud debido a su continua introducción al ambiente¹². Adicionalmente, los criterios de calidad ambiental respecto a estos contaminantes, no se han podido especificar en su totalidad y las plantas de tratamiento de agua convencionales no están diseñadas para su eliminación. Los CE comprenden productos farmacéuticos, pesticidas, aditivos industriales, colorantes, metales pesados, entre otros.

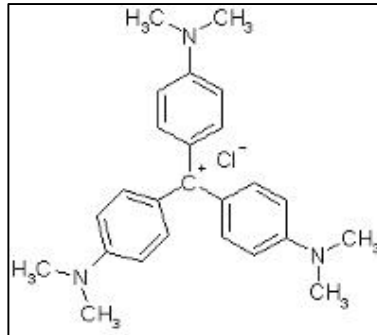
1.2.1 Colorantes. Debido a que las pruebas preliminares de este proyecto se llevaron a cabo con agua residual proveniente de la tinción de gran de los laboratorios de microbiología de la PUJ la cual se compone principalmente por cristal violeta, fucsina y azul de metileno; es necesario aclarar que dichos colorantes se definen como sustancias que se usan para dar color a las células y facilitar la observación de sus comportamientos y la matriz extracelular, los más usados son cristal violeta, azul de metileno, safranina, entre otros. Estos en su mayoría son catiónicos, lo que permite su fácil interacción con los componentes celulares y sus capas externas, es por esto que componen la tinción de gram, facilitando la

¹² GIL Miriam J., SOTO Adriana M., Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción + limpia. Colombia, Julio, 2013.

identificación de las bacterias gram positivas y gram negativas, pues cada una posee una forma distinta de tinción debido a sus paredes celulares¹³.

1.2.1.1 Cristal violeta. También llamado violeta de metilo, es un colorante orgánico obtenido de forma sintética por reacciones a partir de la n-dimetilanilina¹⁴, este colorante es resistente a tratamientos de agua convencionales por lo que es denominado también CE.

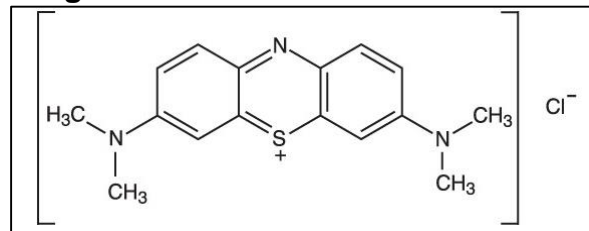
Imagen 1. Estructura del cristal violeta



Fuente: WINKLER, Cristal violeta, Ficha de seguridad. C.I.44255 [En línea]: <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/Cristal%20Violeta.pdf> [citado el 16 de agosto de 2018]

1.2.1.2 Azul de metileno. También conocido como cloruro de metiltionina, es un colorante sintético de origen orgánico usado frecuentemente en la industria textil y hace parte de la solución de tinción de gram, su naturaleza catiónica lo hace resistente a tratamientos convencionales de agua residuales y hace parte de los CE.

Imagen 2. Estructura del azul de metileno



Fuente: INR, Azul de metileno, Hoja de datos de seguridad, Instituto nacional de rehabilitación, Comité de seguridad. [En línea]:

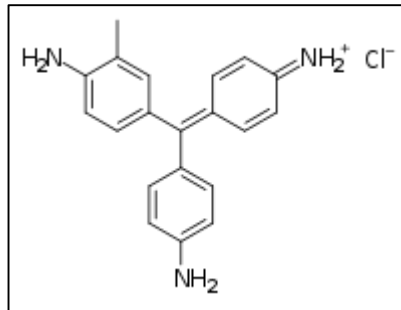
¹³ FUNDACIÓN JUAN N. CORPAS, Laboratorio 7. Observación de bacterias teñidas utilizando tinción de gram. Facultad de humanidades. 2016

¹⁴ BOLIVAR Gabriel., Cristal violeta: características, como se obtiene y usos. Lifeder.com. 2018

<http://www.inr.gob.mx/Descargas/bioSeguridad/azuDeMetileno.pdf> [citado el 16 de agosto de 2018]

1.2.1.3 Fucsina básica. Es un colorante de trifenilmetano, usado en técnicas de microscopía y en el diagnóstico de la tuberculosis en solución acuosa, por lo que también hace parte de la tinción de gram y es considerado un CE.

Imagen 3. Estructura de la fucsina básica



Fuente: Fucsina básica colorante, Hoja de datos de seguridad, Reactivos química, MEYER. [En línea]: http://www.reactivosmeyer.com.mx/pdf/reactivos/hds_1420.pdf [citado el 16 de agosto de 2018]

1.2.2 Mercurio. El mercurio, es un metal pesado altamente tóxico que se encuentra de forma natural en la superficie terrestre y la atmósfera, siendo los suelos superficiales de la tierra, las aguas y los sedimentos de fondo, los principales depósitos biosféricos de mercurio, unido a minerales que lo contienen¹⁵. En su forma pura se le conoce como mercurio elemental Hg (0), se encuentra como metal líquido en compuestos y sales orgánicas; este compuesto se puede enlazar con otros en su forma monovalente o divalente Hg (I) y Hg (II), este último puede formar compuestos orgánicos e inorgánicos de mercurio¹⁶. Es liberado de las fuentes naturales por medio de volcanes, evaporación de superficies terrestres y acuáticas, degradación de minerales e incendios forestales.

El mercurio elemental es un metal plateado, en estado líquido a temperatura ambiente, usado frecuentemente en termómetros e interruptores eléctricos, se evapora fácilmente sin generar ningún olor ni color. Este metal se extrae como sulfuro de mercurio, proveniente de yacimientos minerales, es refinado calentando el mineral a temperaturas superiores a 540°C, evaporando el metal para posteriormente enfriarlo, formando el metal en estado líquido. Algunos compuestos

¹⁵ YARTO R. Mario, GAVILÁN G. Arturo, CASTRO D. José, La contaminación por mercurio en México, Gaceta ecológica, Instituto nacional de Ecología, Distrito Federal, México, 2004.

¹⁶ PNUMA. Evaluación Mundial sobre el Mercurio. Programa de las Naciones Unidas Para el Medio Ambiente, Programa interorganismos para la gestión racional de las sustancias químicas. Ginebra, 2002.

inorgánicos o sales de mercurio son sulfuro de mercurio (HgS), óxido de mercurio (HgO) y cloruro de mercurio (HgCl₂), son altamente volátiles lo cual genera una fácil dispersión de estos en la atmósfera. Los compuestos orgánicos de mercurio, son formados por su combinación con carbono y el más común de estos es el metilmercurio. Esta sal puede bioacumularse y biomagnificarse en peces y mamíferos marinos.

A pesar de estar naturalmente en la superficie terrestre, la mayor cantidad de mercurio liberado proviene de actividades antropogénicas, las cuales corresponden la producción de energía y calor alimentada por carbón y otros combustibles fósiles, la producción de cemento, minería y otras actividades metalúrgicas que comprenden la extracción y elaboración de materiales minerales vírgenes y reciclados, minería de mercurio, minería de oro y plata, producción y uso de lámparas fluorescentes, amalgamas, incineración de desechos peligrosos y cremaciones³.

El mercurio, no se puede descomponer ni degradar en sustancias inofensivas, lo cual lo hace un compuesto altamente nocivo, su toxicidad depende de su forma química y por lo tanto sus consecuencias varían según el grado de exposición, siendo las fuentes hídricas su principal propagador. Puede provocar afecciones en el cerebro en formación, es perjudicial para el sistema cardiovascular, incrementa la mortalidad, altamente carcinógeno (*International Agency for Research on Cancer, IARC, 1993*), causa trastornos neurológicos y afección en los riñones.

1.2.2.1 Problemática asociada a la exposición de Mercurio en Colombia. El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, ha realizado estudios en diferentes contextos de acumulación de mercurio dentro de los ecosistemas junto con ciertos análisis sobre la salud humana identificando que en las zonas con actividad minera aurífera se detectan niveles de mercurio por encima de los aceptados (0,001 mg/L)¹⁷ tanto en sedimentos como en agua, suelo, peces y fauna acuática. Motivo por el cual, la población circundante a estas zonas mineras presenta niveles de mercurio en muestras de cabello y sangre hasta 256 veces mayor a los niveles normales (<0,3 µg/g)⁴, generando alteraciones neurológicas tales como temblores, distonía, trastornos de coordinación, entre otros; así como malformaciones congénitas, abortos y muerte prenatal en menor proporción.

1.2.2.2 Analizador Directo de Mercurio (DMA 80). Analizador de la marca Milestone Helping Chemists, permite determinar la concentración de Mercurio de muestras sólidas, líquidas y gaseosas sin una preparación previa de las mismas. Es un método de absorción atómica de vapor frío, cuyo funcionamiento se basa en el secado de la muestra y posterior descomposición térmica en un horno rico en oxígeno. De esta forma, el Hg es liberado de la muestra y en un horno aparte es atrapado por una amalgama de oro, posteriormente la amalgama se calienta y lo libera, permitiendo el paso de flujo de Hg a través de una celda dual situada a lo

¹⁷ MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Diagnóstico nacional de salud ambiental. República de Colombia. Diciembre 2012.

largo de un espectrofotómetro¹⁸, el cual es medido cuantitativamente en un intervalo de 0,0001 ppb a 7 ppm.

Imagen 4. Equipo de seguimiento de la concentración de mercurio DMA 80



Fuente: MILESTONE, DMA 80 evo. Milestone Helping Chemists. 2018. [En línea]: <http://www.delcarpio.cl/places/dma-80/> [citado el 18 de noviembre de 2018]

1.2.2.3 Métodos convencionales de remoción de Mercurio. A nivel mundial se han aplicado varias tecnologías para la remoción de mercurio que se clasifican en métodos físico-químicos tales como adsorción, intercambio iónico, electrocoagulación, procesos de membrana, precipitación química, entre otros; y métodos biológicos tales como bioacumulación, fitorremediación, bioadsorción, entre otros¹⁹.

En Colombia, las plantas de tratamiento de aguas residuales incluyen una etapa de electrocoagulación que mediante electrodos (generalmente de aluminio y/o hierro) genera la coagulación *in situ* de los metales presentes en el agua tratada debido al potencial de energía que estos generan, para ello es necesario el uso de reactores de electrocoagulación los cuales sumergen el electrodo en el fluido que a su vez hace el papel de medio electrolítico, los metales forman componentes hidrofóbicos haciendo que floten o se precipiten, para facilitar su posterior separación en un tratamiento secundario²⁰. Sin embargo, a pesar de alcanzar porcentajes de remoción de hasta un 90%, su principal desventaja es que al inducir corriente eléctrica constantemente este método puede elevar los costos de operación, incluyendo los costos propios del uso del reactor²¹.

¹⁸ MILESTONE, DMA 80 evo. Milestone Helping Chemists. 2018. [En línea]: <http://www.delcarpio.cl/places/dma-80/> [citado el 18 de noviembre de 2018]

¹⁹ Garzón JM, *et al*, op. cit, p.10

²⁰ ACOSTA N., COY B., BOURDÓN G., & CUERVO L., Electrocoagulation as an efficient treatment for the removal of heavy metals from wastewater. Universidad Militar Nueva Granada. Colombia, 2013.

²¹ PEÑA, E.D.G., NEGRETE, J.L.M., HERNÁNDEZ, J.J.P., & SÁNCHEZ, J.G., Remoción de mercurio en agua residual por la tecnología de electrocoagulación.

1.3 AGUAS RESIDUALES

También llamadas aguas servidas, compuestas por aguas usadas y sólidos que son transportados y vertidos mediante tuberías y sistemas de alcantarillados²², resultan de la combinación de líquidos y residuos sólidos y son clasificados según su origen como aguas domésticas y aguas industriales o no domésticas.

1.3.1 Aguas residuales domésticas. Se consideran aguas domésticas a los líquidos provenientes de las viviendas, edificios comerciales e institucionales, se componen de residuos humanos que llegan a las redes de alcantarillado por descargas hidráulicas de cada edificación.

1.3.2 Agua residual industrial. Proviene de la descarga de industrias manufactureras, generan una alta contaminación perjudicial para las personas y el medio ambiente, los contaminantes procedentes de esta fuente incluyen asbesto, plomo, azufre, aceites, nitratos, fosfatos, petroquímicos, plaguicidas y herbicidas.

1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

Después de alterar la composición del agua en los distintos procesos generadores de aguas residuales domésticas e industriales, es necesario que sean tratadas para su posterior vertimiento en los cauces y así no afectar la vida de los microorganismos y seres vivos. El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es depurar la contaminación y el impacto ambiental negativo, para su posterior reutilización. Para ello, existen cuatro niveles de descontaminación del agua: pretratamiento, tratamiento primario, secundario y avanzado.

1.4.1 Pretratamiento. Se trata de una serie de tratamientos físicos que buscan remover los sólidos de mayor tamaño como los plásticos y las basuras, las partículas pesadas como grava, arena y semillas, y las grasas o aceites en su superficie²³, este tipo de contaminantes por general suelen afectar los tratamientos posteriores, generando problemas en la operación de los equipos, los tratamientos que se realizan en esta etapa son:

- Cribado: Rejillas metálicas paralelas las cuales retienen los sólidos que flotan, por lo general estos sólidos no son biodegradables y suelen obstruir o dañar los equipos de los tratamientos posteriores. El cribado puede ser grueso si se trabaja con rejas, medio con rejillas o fino con rejillas finas²⁴.
- Desarenadores: Estructuras destinadas a separar la arena de otras materias presentes en el agua, especialmente material orgánico, estos pueden ser

²² MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO, Tratamiento de aguas residuales. Dirección de agua potable y saneamiento básico. Bogotá, 2000.

²³ INTERAPA, Sistema de tratamiento de aguas residuales. Folleto. México

²⁴ SEMARNAT. Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Operación y mantenimiento de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. Comisión Nacional del Agua. México. Libro 46.

rectangulares o circulares, de flujo horizontal o helicoidal, aireados o no, manuales o mecánicos, estos evitan la abrasión de equipos mecánicos y tuberías²⁵.

- Trampas de grasas: Tubos horizontales abiertos en la parte superior dispuestos en la superficie de los tanques, con el fin de captar la película de aceite que flota en el agua²⁶.

1.4.2 Tratamiento Primario. Esta etapa consta de una serie de tratamientos físicos y fisicoquímicos, realizados por lo general en tanques de sedimentación, el objetivo de esta etapa es remover los sólidos en suspensión del agua residual y la materia orgánica presente, los procesos que se llevan a cabo en ella son:

- Coagulación: Se lleva a cabo la desestabilización de las partículas coloidales que se encuentran en suspensión, favoreciendo su aglomeración; en consecuencia, se eliminan las materias en suspensión estables.
- Floculación: Es el proceso que sigue a la coagulación, consiste en la agitación de la masa coagulada que sirve para permitir el crecimiento y aglomeración de los flóculos recién formados con la finalidad de aumentar el tamaño y peso, haciéndolos suficientes para sedimentar con facilidad.
- Sedimentación: Se realiza separación de las partículas suspendidas, aprovecha la diferencia de densidad y peso entre el líquido y las partículas, precipitando los más pesados y separándolos del líquido⁹, los sedimentadores pueden ser circulares o rectangulares, por lo general en forma cónica invertida.

1.4.3 Tratamiento secundario. Es esencialmente un tratamiento biológico mediante el cual se degradan los compuestos orgánicos con microorganismos, para ello se incorpora mecanismos con los cuales se aumenta el crecimiento microbiano.

- Tratamientos aerobios: Proporciona un medio de alto contenido de oxígeno para que los organismos puedan degradar la porción orgánica de los desechos a dióxido de carbono y agua en presencia de oxígeno.
- Tratamientos anaerobios: En esta etapa se lleva a cabo el crecimiento de microorganismos en ausencia de oxígeno, generalmente se llevan a cabo en reactores orgánicos y su degradación contribuye a la formación de biogás (Dióxido de carbono y metano en mayor proporción).
- Tratamientos facultativos: Este proceso puede ocurrir con o sin la presencia de oxígeno o alterando los dos métodos anteriores, con el fin de maximizar la degradación de los compuestos orgánicos.

²⁵ LIZARAZO J., ORJUELA M., Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Universidad Nacional, Facultad de medicina, Especialización en Salud Pública. Bogotá. 2013.

²⁶ OROPEZA Burelo, V. M. 2004. Parque Reserva, Península del Carrizal. Tesis Licenciatura. Arquitectura. Departamento de Arquitectura, Escuela de Artes y Humanidades, Universidad de las Américas Puebla. Enero. 2004. Capítulo 4.

1.4.4 Tratamiento terciario o avanzado. Consiste en la eliminación de constituyentes del agua residual como los nutrientes, compuestos tóxicos y excesos de materia orgánica²⁷, mejorando la calidad del agua, pero implican mayor complejidad, algunos de éstos son:

- Desinfección: Es la etapa en la cual se utilizan productos químicos como el cloro o rayos ultravioleta, para eliminar los microorganismos patógenos.
- Filtración: Permite el paso del agua a través de materiales granulares de diversos tipos y tamaños, tales como arena fina y carbón activado.
- Osmosis inversa: Proceso que permite el paso del agua a través de una membrana porosa que mediante una fuerza impulsora permite la separación de partículas sólidas en función del tamaño de partícula y porosidad de la membrana.
- Adsorción: Se realiza la eliminación de materia orgánica no eliminada en métodos convencionales de tratamiento químico y biológico, también usado para la remoción de metales pesados y decoloración del agua remanente.

1.5 ADSORCIÓN

Es la captación de sustancias solubles presentes en una mezcla de varias fases, generalmente ocurre en interfaz líquido- sólido o gas- sólido, las moléculas de dicha sustancia son retenidas en la superficie de la otra sustancia que se encuentra en otra fase, como resultado de ello se forma una capa líquida o gaseosa en la superficie del sólido²⁸. Desde el punto de vista microscópico, ninguna superficie de un sólido es completamente lisa y las irregularidades que presentan son susceptibles a campos de fuerza residuales provocando así la adsorción, existen dos tipos de adsorción:

1.5.1 Adsorción física. Es un fenómeno reversible ya que las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido sobre la superficie sólida son débiles y se deben principalmente a fuerzas de Van der Waals que se ven representadas en la imagen 5 por líneas punteadas, como se observa en la imagen 5, sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie y sus características principales son:

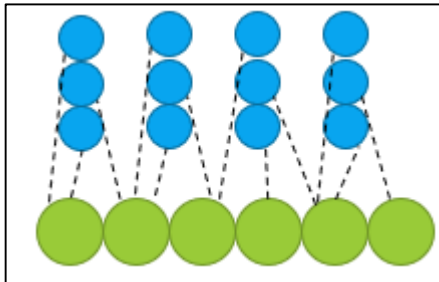
- El grado de adsorción física disminuye a altas temperaturas
- Su energía de activación es generalmente inferior a 1 kcal/mol g
- No depende de las irregularidades presentes en la superficie
- Es directamente proporcional a la extensión de la superficie

²⁷ METCALF & EDDY. Wastewater Engineering, Treatment, disposal Reuse. 4th edition. McGraw Hill, New York. 2003.

²⁸ SMITH J. M.. Ingeniería de la cinética química, CECSA. Décima tercera reimpression, México. 2001. Capítulo 7, 8 y 9.

- El proceso de desorción, se da reduciendo la presión parcial o aumentando la temperatura del sistema

Imagen 5. Esquema de fisisorción

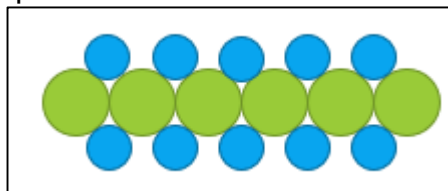


Fuente: elaboración propia

1.5.2 Adsorción química o quimisorción. Este fenómeno fue propuesto por Langmuir y sugiere que la adsorción involucra fuerzas de atracción de mayor magnitud, similares a las fuerzas de valencia que se presentan entre átomos en las moléculas, como se observa en la imagen 6 y sus características principales son:

- Puede ser activada, donde la velocidad de adsorción varía con la temperatura, con una energía de activación finita
- Puede ser no activada, donde la energía de activación es cercana a cero debido a que la adsorción ocurre muy rápidamente
- Las entalpías de adsorción son mayores a las de la fisisorción
- Es selectiva en cuanto al adsorbato
- El proceso ocurre en la monocapa de la adsorción
- Implica la formación y rotura de enlaces

Imagen 6. Esquema de quimisorción



Fuente: elaboración propia

1.6 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Una isoterma hace referencia a la relación o equilibrio entre la cantidad de adsorbato adsorbido por un sólido, a temperatura constante en condiciones específicas de presión²⁹. Este proyecto evaluó el mecanismo de adsorción de mercurio en capsulas

²⁹ UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Unidad 3. Fenómenos de superficie de adsorción. Adsorción. Departamento de Ingeniería química.

de borra de café teniendo en cuenta dos modelos teóricos específicos: Langmuir y Freundlich.

1.6.1 Langmuir. Modelo de adsorción planteado en 1916, el cual toma como medida cuantitativa la concentración del soluto adsorbido en la superficie¹², haciendo las siguientes suposiciones:

- Toda la superficie del adsorbente tiene la misma actividad de adsorción
- No hay interacción entre las moléculas adsorbidas
- Toda la adsorción se da mediante el mismo mecanismo
- La adsorción se da en monocapa
- Las moléculas son adsorbidas en un número definido de sitios activos
- Los sitios son equivalentes energéticamente y distantes entre sí

El equilibrio de adsorción del soluto a temperatura constante para esta isoterma de adsorción está dado por la ecuación 1 y su comportamiento se observa en la imagen 5.

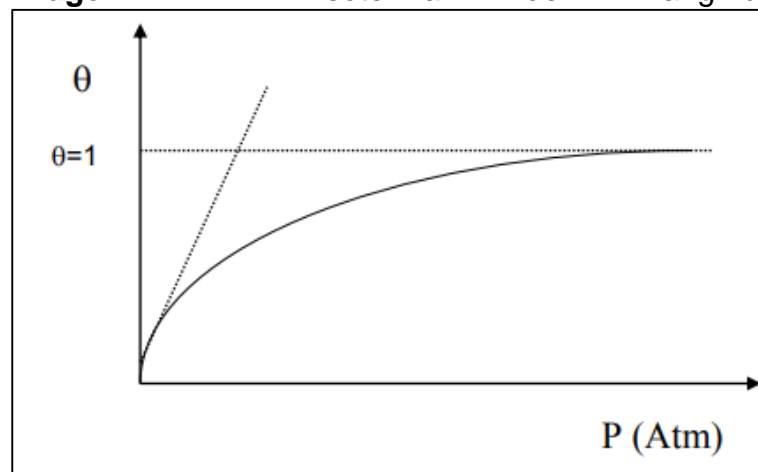
Ecuación 1. Comportamiento de la isoterma de Langmuir

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A}$$

Fuente: Unidad 3. Fenómenos de superficie de adsorción. Adsorción. Departamento de Ingeniería química. Universidad Nacional Autónoma de México

Donde θ es la fracción de la superficie recubierta, K_A es la constante de equilibrio expresada en unidades de presión y V_m el volumen necesario de gas para recubrir la superficie. El comportamiento de la fracción de la superficie recubierta en función de la presión parcial a temperatura constante se observa en la imagen 7.

Imagen 7. Isoterma de Langmuir



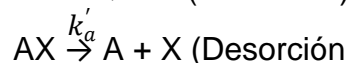
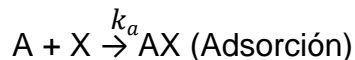
Fuente: VALENCIA, Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea, Apuntes de química física avanzada, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia. [En

[línea]:

https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf

[citado en 08 de octubre de 2018]

La ecuación y el comportamiento de adsorción mencionado anteriormente hacen referencia al siguiente mecanismo de reacción, donde la etapa controlante corresponde a la reacción de adsorción:



1.6.2 Freundlich. Fue demostrada considerando que la magnitud del calor de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie, adicionalmente, no hay recubrimiento límite y presenta las siguientes suposiciones:

- Adsorción se da en multicapa
- Cada sitio es diferente en cuanto a su energía y afinidad
- La adsorción se da ocupando primero los sitios de mayor afinidad
- Hay una disminución logarítmica en los calores de adsorción

El equilibrio de adsorción del soluto a temperatura constante para esta isoterma de adsorción está dado por la ecuación 2.

Ecuación 2. Comportamiento de la isoterma de Freundlich

$$\theta = cP^{1/n}$$

Fuente: VALENCIA, Tema 7. Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea, Apuntes de química física avanzada, Departamento de Química Física, Universidad de Valencia. [En línea]: https://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Superficies_Solidas_A.pdf [citado en 08 de agosto de 2018]

Donde θ es la fracción de la superficie recubierta y el exponente $1/n$ hace referencia a la intensidad de la adsorción, tomando valores menores a 1^{30} , n y c son constantes.

1.7 MODELOS CINÉTICOS EXPERIMENTALES DE ADSORCIÓN

La adsorción al ser un proceso dependiente del tiempo, requiere el conocimiento de su rapidez para un diseño y evaluación del mismo, para ello es necesario determinar la concentración de la solución o la carga en el adsorbente³¹. Los modelos usados frecuentemente para este fin son:

1.7.1 Modelo de Lagergren de pseudo primer orden. Se basa en la suposición de que el proceso de adsorción es reversible y que a lo largo de toda la reacción los

³⁰ DOW. Problemas de operación en sistemas de intercambio iónico. Gamma química de Venezuela S.A. 2009.

³¹ FIGUEROA D., MORENO A., HOMAZA A., Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz. Revistas Ingenierías Universidad de Medellín, diciembre de 2014.

iones de soluto tienen la energía suficiente para adsorberse en algún sitio activo del adsorbente, superando la barrera cinética. Este comportamiento está descrito por la ecuación 3.

Ecuación 3. Modelo de pseudo primer orden

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$$

Fuente: Murillo et al..., 2011

Donde K_1 es la constante cinética de adsorción de primer orden y q_e es la carga del soluto en el equilibrio, la cual debe ser determinada previa al ajuste del modelo, considerando inicialmente al adsorbente libre de soluto³². Dicha ecuación se determinó partiendo de que la concentración del adsorbente permanece constante a una temperatura constante de evaluación.

1.7.2 Modelo Ho de pseudo segundo orden. Modelo desarrollado en 1999, el cual supone que la adsorción es química en la monocapa y que la velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de los sitios activos y se rige principalmente por un mecanismo de quimisorción descrito por la ecuación 4.

Ecuación 4. Modelo de pseudo segundo orden

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$$

Fuente: Murillo et al..., 2011

Donde K_2 es la constante cinética de adsorción de segundo orden y q_e es la carga del soluto en el equilibrio, determinada en las mismas condiciones previamente descritas.

1.8 BIOADSORBENTES

La bioadsorción es el fenómeno de captación de sustancias contaminantes basado en las propiedades de biomasa para enlazar y acumular dichas sustancias por mecanismos como interacciones electrostáticas, intercambio iónico, entre otros³³. Para esto, se utilizan materiales de origen biológico tales como algas, hongos, bacterias, restos agrícolas, desechos orgánicos como la borra (cuncho) de café.

1.8.1 Residuos de café. Teniendo en cuenta que el café es el segundo producto de mayor comercialización en el mundo, con una producción de alrededor de 7 millones de toneladas al año, se generan residuos desde el proceso de producción

³² MURILLO S. Yesid, GIRALDO Liliana, MORENO Juan C., Determinación de la cinética de adsorción de 2,4-dinitrofenol en carbonizado de hueso de bovino por espectrofotometría uv-vis, Departamento de química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011

³³ MORENO M. Astrid R., Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2013.

hasta el consumo del producto final, donde el 90,5% en peso del fruto seco queda como residuo y el 9,5% en la bebida³⁴. Con el fin de aprovechar la borra de café, se han realizado diferentes estudios en los cuales se ha encontrado que la fibra, proteína y ácidos grasos³⁵ predominan en su composición; adicionalmente, han estudiado el uso de este residuo en procesos de adsorción de contaminantes emergentes obteniendo resultados positivos para ello.

Actualmente la Federación Colombiana de Cafeteros recicla los desechos de la producción de café para la fabricación de prendas deportivas con hilos elaborados a partir de residuos plásticos y de café liofilizados³⁶, de los cuales el 89% de residuos provienen de la elaboración del café para su posterior comercialización (despulpado, desmucilaginado, secado, trilla y torrefacción) y solo el 11% es borra de café³⁷. La utilización de la borra de café como adsorbente permite aprovechar en mayor proporción la borra de café generada en su preparación a lo largo y ancho del territorio nacional. Por otra parte, el método de remoción de mercurio por biosorción con café molido estableció que este material presenta un porcentaje de adsorción de metal del 97%³⁸.

1.9 GELES DE ALGINATO

Los geles de alginato, son producto del entrecruzamiento químico de dos moléculas formando polímeros mediante enlaces covalentes o iónicos, también llamado crosslinking. Debido a la estructura del ácido algínico, que depende de la especie de alga de la cual provenga, se forman sitios de coordinación en forma de bucles los cuales tienen el tamaño adecuado para la acomodación de un catión como el calcio, como observa en la imagen 8, este modelo también es llamado caja de huevos¹.

Es por esto que cuando el alginato de sodio entra en contacto con soluciones ricas en iones calcio, se entrecruzan formando geles mecánicamente estables, desplazando el sodio y formando así el alginato de calcio.

³⁴ VALENCIA N., op. cit, p. 1–10

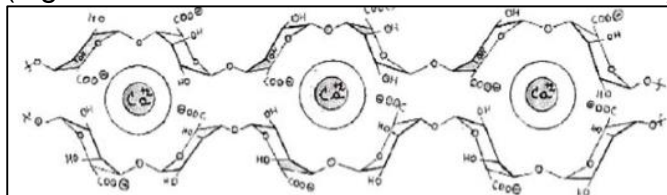
³⁵ RAMOS R. Jaidith M., Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra de café. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2010.

³⁶ JUAN VALDEZ CAFÉ, Fruto de la estrategia de innovación, creación de valor y sostenibilidad. Sala de prensa. 2015. [En línea]: <https://www.juanvaldezcafe.com/es-cl/en-us/tiendas-juan-valdez-cafe-lanzan-camiseta-deportiva-hecha-con-residuos-del-cafe/> [citado el 10 de noviembre de 2018]

³⁷ CORANTIOQUIA. Manual de producción y consumo sostenible. Gestión del recurso hídrico. Sector Cafetero. Federación Nacional de Cafeteros. 2016

³⁸ PASTRANA M. Jhonny M., MORA A. Nubia M, Evaluación de la capacidad de adsorción del residuo de café molido en la remoción de mercurio en matrices acuosas. Universidad de Nariño, Facultad de ciencias exactas y naturales. 2017

Imagen 8. Estructura de los geles de alginato (alginato de calcio)



Fuente: González et al... 2009. Pág 14.

1.9.1 Alginato de sodio. El alginato de sodio es un componente de la pared celular de las algas pardas, se emplea en productos alimenticios, farmacéuticos, textiles, etc., por su capacidad espesante, estabilizante y formador de películas, es soluble en soluciones acuosas en pH mayores a 3,5 y en agua, pero se dificulta en presencia de compuestos que compiten con las moléculas de alginato por el agua necesaria para su hidratación. El grado de viscosidad de las soluciones de alginato depende de la temperatura, decreciendo en un 2,5% aproximadamente por cada grado de incremento de la temperatura³⁹ y está dada principalmente por la concentración de la solución.

Actualmente, el alginato de sodio es usado como gelificante, espesante y formador de películas en cocina, el método de gelificación, encapsulamiento o esferificación con este ingrediente fue reconocido con la cocina molecular, donde lo disuelven en una mezcla líquida para posteriormente generar una rápida reacción con otro líquido rico en calcio, lo cual ocasiona su insolubilización y solidificación, creando una estructura estable y resistente⁴⁰, cuando el alginato de sodio se mezcla con el producto de interés, se le conoce como esferificación directa; este método será usado en la presente investigación.

1.9.2 Cloruro de calcio. El cloruro de calcio es una sal inorgánica que se encuentra en estado sólido color blanco a temperatura ambiente, al contacto con el agua, los iones de Cl⁻ son reemplazados por moléculas de agua formando hidratos de calcio, los cuales pueden formar estructuras complejas, consideradas polímeros complejos de agua y calcio menos estables que la sal anhidra⁴¹.

Cuando la solución de alginato de sodio entra en contacto con el cloruro de calcio, la formación de hidratos de calcio genera la insolubilización del alginato de sodio en estructuras que se precipitan al fondo del recipiente que lo contiene.

³⁹ GONZÁLEZ G., Estabilidad de intercambio de iones de calcio en geles de alginato. Instituto tecnológico de Durango. Durango. 2009

⁴⁰ ENCICLOPEDIA COCINISTA, Alginato. Ingredientes modernos. 2018. [En línea]: <https://www.cocinista.es/web/es/enciclopedia-cocinista/ingredientes-modernos/alginato.html> [citado el 10 de octubre de 2018]

⁴¹ BOLÍVAR G., Cloruro de calcio (CaCl₂): Estructura, Usos y Propiedades. LIFEDER. 2018

1.10 MARCO LEGAL

Teniendo en cuenta que el agua es el recurso más impórtate a nivel mundial y que el desarrollo industrial ha provocado la disminución de la calidad de este recurso, se han tomado medidas para proteger este recurso creando leyes que controlen los vertimientos que causan este tipo de alteraciones. En Colombia, mediante la Resolución 0631 del 2015 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible *“por la cual se establecen los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones”*⁴². En él se encuentran establecidos los parámetros fisicoquímicos y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales, teniendo en cuenta que los efluentes de las diferentes industrias pueden variar unos de otros, el capítulo 5 de esta resolución se divide por sectores como: agricultura, ganadería, hidrocarburos, elaboración de productos alimenticios y bebidas, fabricación y manufactura de bienes y actividades asociadas con servicios y otras actividades, los sectores nombrados anteriormente se dividen y son específicos para cada industria.

Dentro de las limitaciones establecidas de concentración de mercurio se encuentra actividades como: las de prestadores del servicio público de alcantarillado con un máximo de 0,02 mg/L de mercurio tanto en las aguas domésticas como no domésticas; así mismo, los parámetros fisicoquímicos a monitorear en los vertimientos de agua de actividades mineras establece un máximo de 0,002 mg/L de mercurio para cualquiera de estas; para actividades asociadas con hidrocarburos (petróleo crudo, gas natural y derivado) está determinado un máximo de 0,01 mg/L de mercurio enfocado al área de exploración, explotación y refino, como se observa en el anexo A.

⁴² MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631. 2015. [En línea]: <https://www.leyex.info/leyes/Resolucionmads631de2015.pdf> [citado el 2 de agosto de 2018]

2. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA ENCAPSULACIÓN DEL ADSORBENTE EN ALGINATO DE SODIO

La encapsulación del adsorbente tiene como finalidad la contención del material para facilitar el proceso de adsorción y separación, de este modo, el objetivo de este capítulo es evaluar el efecto de la modificación de la matriz en el proceso de adsorción.

Con el fin de aprovechar la borra de café, residuo que genera al menos 22.300 Ton/año por el consumo de café y representa el 10% en peso del fruto fresco de café⁴³, este estudio utilizó la borra de café como adsorbente de mercurio, debido a sus propiedades que lo hacen comparable con el carbón activado⁴⁴. Teniendo en cuenta que este proceso hace parte de las primeras etapas de un tratamiento de aguas, se planteó el encapsulamiento del adsorbente para la contención del material en dicho proceso y así evitar la necesidad de incluir posteriores separaciones del material debido a su reducido tamaño de partícula.

Así mismo, considerando que existe una amplia cantidad de contaminantes que conllevan a grandes problemáticas ecológicas, como lo son los colorantes y que la toxicidad del mercurio es comparable con ellos, para evaluar la adsorción del café, se realizaron pruebas preliminares en este capítulo con aguas residuales provenientes de la tinción de gram de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana. Esta se compone principalmente por azul de metileno (1000ppm), cristal violeta (3000ppm) y fucsina básica (3750ppm) y son objeto de muchas investigaciones del grupo ITAM.

2.1 PRETRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA

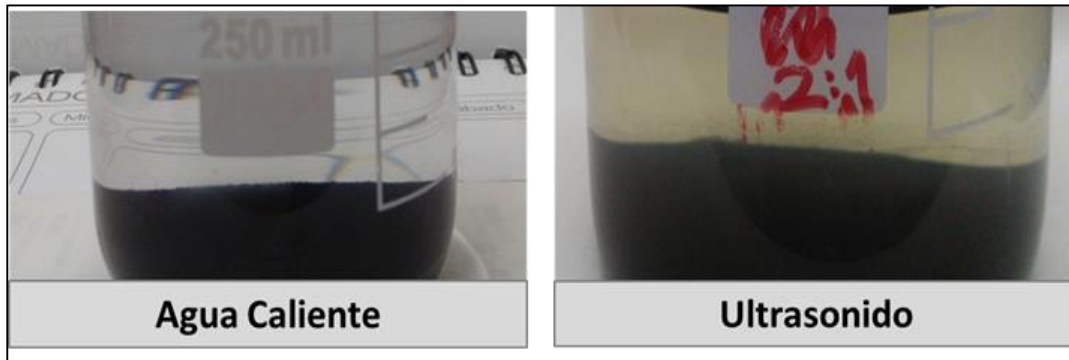
Los residuos propios de la preparación de café de las cafeterías (borra de café) de la Pontificia Universidad Javeriana fueron recolectados y lavados con el fin de retirar los polifenoles que le dan color característico del café⁴⁵. Con el fin de determinar el método más efectivo, se realizó inicialmente un lavado con agua caliente a 93°C (temperatura que alcanza el agua en la preparación de café en una cafetera) y mediante el uso de un filtro de café, el cual se llenó al 50% con borra de café, se permitió el paso del agua caliente hasta no observar ninguna coloración en el agua resultante. Por otra parte, el filtro de café lleno fue sumergido en agua dentro de un beaker y fue llevado a ultrasonido por 2 horas, con el fin de determinar si al agitar las partículas de café los compuestos que se asocian al color y olor del café podrían ser retirados y así sustituir los lavados con agua a 93°C, al finalizar esto, se cambió el agua y se observó la coloración de ella. Tal y como se observa en la imagen 9.

⁴³ RODRIGUEZ, Nelson. y ZAMBRANO, Diego. Subproductos del café: Fuente de energía renovable. En: CENICAFÉ, Avances técnicos.

⁴⁴ ANGARITA D. Fernando A., Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III). Universidad Libre, facultad de Ingeniería Ambiental. 2013

⁴⁵ Pastrana et al, op. cit, p.20

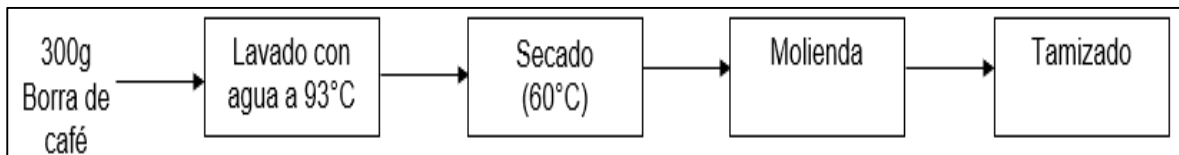
Imagen 9. Resultados del lavado de café en agua caliente y ultrasonido.



Fuente: elaboración propia

Observando que, finalizados los lavados, el método con agua a 93°C resulta ser más efectivo, teniendo en cuenta que se presenta coloración en el agua resultante posterior al lavado con ultrasonido que a simple vista no se observa en el agua resultante después del lavado con agua caliente. En consecuencia, se estableció que los posteriores lavados se realizarían con agua a 93°C, se recomienda que para futuras investigaciones se realice la comparación cuantitativa en unidades de color. Posteriormente, el café fue secado por 24 horas en una estufa a 60°C para retirar el agua que haya acumulado, se maceró y tamizó para controlar el tamaño de partícula en un rango de tamaño de partícula de 75 a 500 μm y finalmente se retiraron las cáscaras que pudiera contener, dicho procedimiento se realizó basado en investigaciones previas en las cuales se utiliza la borra de café como bioadsorbente, tal es el caso de la investigación del proceso de biosorción de colorantes sobre borra de café en el cual someten la borra de café a lavados con agua a altas temperaturas para su lavado⁴⁶. El procedimiento mencionado anteriormente se muestra esquematizado en la imagen 10.

Imagen 10. Diagrama de flujo del pretratamiento de la materia prima



Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta que, para el lavado de 300 g de borra de café se requieren al rededor 2 L de agua caliente con un consumo energético de 230 Wh para su lavado y 2784 Wh para su secado.

⁴⁶ RAMOS J., op. cit, p.50

2.2 ADSORCIÓN DEL CAFÉ

Con el fin de evaluar la capacidad de adsorción de la borra de café, se realizaron pruebas preliminares con colorantes presentes en el agua residual de tinción de gram; para ello, se realizaron tres experimentos en los que se modificó el método de contención del café en donde se realizó inicialmente una adsorción con el café en polvo pretratado, posteriormente, se realizó la adsorción con el café pretratado contenido un filtro de café y finalmente, se contuvo el café pretratado en filtros de té, para dichos experimentos se aseguraron condiciones de operación idénticas teniendo en cuenta los procesos realizados por autores consultados para permitir la comparación entre ellos.

A partir del agua residual de tinción de gram de los laboratorios de microbiología de la Pontificia Universidad Javeriana se preparó la adsorción en un beaker de 400mL con 200mL del agua residual, 0,02g/L de café lavado y seco en constante agitación a 240rpm. Así como especifica la investigación sobre el proceso de adsorción de cromo (III) con borra de café, en cuanto a la adaptación del café previo al proceso de adsorción⁴⁷, tomando muestras del agua cada 15 min se observó un alto porcentaje de remoción, pasadas 2 horas de actividad, como se observa en la imagen 11.

Imagen 11. Adsorción de solución de tinción de gram en borra de café en polvo (25°C, 1 atm y 240 rpm)



Fuente: elaboración propia

Dicha adsorción se realizó a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica con una agitación constante de 240 rpm. Finalizadas las 2 horas de adsorción se retiró el café de la solución y se encontró que, por el fino tamaño de las partículas, es necesario contener el café de modo que pueda ser de fácil separación sin que éste pierda su capacidad de adsorción. Es por esto que se procedió a introducir el café en un filtro y sumergirlo en la solución, para realizar el

⁴⁷ ANGARITA, op. cit, p.10

mismo proceso de adsorción a las mismas condiciones, como se observa en la imagen 12.

Imagen 12. Adsorción en café con filtro



Fuente: elaboración propia

Sin embargo, a pesar del filtro, al finalizar la adsorción y al retirar el filtro con el café, se observa la presencia de partículas en suspensión, lo cual indica que esta matriz no resulta ser efectiva en cuanto a la separación del café de la solución. Consecuencia de lo anterior, se decidió contener el café en una doble capa de filtro de té. Para esta adsorción, se cambiaron las condiciones de la adsorción en donde se suspendieron 4 bolsas de té con 1g de café en cada una, es decir, 0,004g/L de adsorbente en un reactor batch de 2L el cual fue llenado en un 50% del agua de tinción de gram y se mantuvo en agitación constante a 300rpm, como se observa en la imagen 13.

Imagen 13. Adsorción en reactor batch de 2L



Fuente: elaboración propia

Al finalizar la adsorción, se observó que el filtro de té disminuyó la capacidad de adsorción del café, es por esto que se decidió realizar la encapsulación del café.

2.3 ENCAPSULACIÓN

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, fue necesario un estudio y búsqueda de materiales o métodos para contener un adsorbente sin afectar sus capacidades, después de recopilación bibliográfica se encontró el método de esferificación en alginato de sodio con cloruro de sodio, método que se desarrolló gracias a la gastronomía molecular con el cual esferifican un alimento líquido dentro de una membrana gelatinosa⁴⁸, este método que ha sido implementado y puesto en auge para la contención de materiales adsorbentes. Para ello, fue necesario establecer los estándares de preparación de las esferas a partir de referencias bibliográficas que indican que el alginato de sodio es un agente gelificante que al contacto con disoluciones que contengan iones calcio se crea la interface denominada cartón de huevos, creando un gel insoluble en el agua.

Inicialmente, se preparó una solución de alginato de sodio variando la concentración de alginato para el posterior diseño experimental, tomando 200mL de agua destilada en un beaker y se calentó a 60°C en una plancha. Posteriormente, para cumplir con este objetivo se preparó una solución al 1% de alginato de sodio, por tanto, se pesaron 2g de este y se depositaron en el agua destilada calentada previamente con una agitación constante de 600rpm para facilitar la dilución. Una vez se alcanzó la homogeneidad, se tomaron 4g de café limpio y seco, depositándolo en la solución y agitándolo hasta que la mezcla fuera homogénea. Paralelamente, se preparó la solución de cloruro de calcio al 2%, tomando 100mL de agua destilada en un beaker y diluyendo 2g de CaCl₂ en ella, estos datos se tomaron basados en los autores consultados que se observa en la tabla 1. Este paso a paso se describe claramente en la imagen 14.

Tabla 1. Datos bibliográficos para estandarización del método de encapsulación

#	Bibliografía	Autores	Año	Alginato de sodio [%]	Cloruro de calcio [%]
1	Removal of copper from water by adsorption with calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads	Roberto Torres Caban, Carmen A. Vega	2019	1,5	2,2

Fuente: elaboración propia

⁴⁸ D.C Tatiana. Esferificación, la técnica que inició la gastronomía molecular. Marzo, 2015. [En línea]: <https://unabiologaenlacocina.wordpress.com/2015/03/11/esferificacion-la-tecnica-que-inicio-la-gastronomia-molecular/> [citado el 15 de septiembre de 2018]

Tabla 1. Datos bibliográficos para estandarización del método de encapsulación

#	Bibliografía	Autores	Año	Alginato de sodio [%]	Cloruro de calcio [%]
2	Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solution	Anjali achanzhiyath Edathil	2018	1,5	2
3	Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption	A.F Hassan, A.M Abdel Mohsem	2014	1	3
4	Estabilidad e intercambio de iones calcio en geles de alginato	Gisleyrn González	2009	2	1
5	Calcium alginate - bentonite- activated carbon composite beads as highly affective adsorbent for methylene blue	Assia Benhouria, Md. Azharul Islam	2015	2	4
6	Concurrent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powdered activated carbon impregnated alginate beads	Abinashi Sigdel, Woosik jung, Booki Min	2017	3	3
7	Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue	Kyung-Won Jung, Brian Hyun Choi,.	2016	2	2

Fuente: elaboración propia

Tabla 1. Datos bibliográficos para estandarización del método de encapsulación

#	Bibliografía	Autores	Año	Alginato de sodio [%]	Cloruro de calcio [%]
8	High surface area mesoporous activated carbon- alginate beads for efficient removal of methylene blue	Asma Nasrullah, A.H. Bhat, Abdul Naeem	2018	2	1
9	A study of sodium alginate and calcium chloride interaction through films for intervertebral disc regeneration uses	Santos de Laia Andréia Grossi, Costa Ezequiel	2014	1	2

Fuente: elaboración propia

Como lo afirman los autores anteriormente mencionados, el gel de alginato de calcio permite contener el material adsorbente sin afectar sus capacidades, debido a que esta potencia su área de contacto con la solución acuosa de interés, gracias al efecto sinérgico de la encapsulación, permitiendo la transferencia de masa entre el adsorbente y el contaminante⁴⁹.

Por otra parte, según las investigaciones de Pastrana y Mora sobre el uso de borra de café como adsorbente⁵⁰ han permitido determinar que su capacidad de adsorción es comparable con el carbón activado, por su alta concentración de materia orgánica, con la ventaja que en la adsorción de metales, los residuos de café alcanzan el equilibrio más rápido, esto se debe a su alta composición de proteínas que al contener grupos funcionales -OH, -COOH, grupos aminos y fenólicos, facilitan la adsorción de metales pesados en soluciones acuosas⁵¹

Posteriormente, la solución Alg+Café se dosificó en la solución de CaCl₂ haciendo uso de una pipeta Pasteur, proceso que resultó poco viable debido al tiempo que toma dosificar gota a gota la totalidad de la solución Alg+Café, teniendo en cuenta que son 200 mL de ella y que por el tamaño de partícula de la borra de café esta podía presentar obstrucción. Es por esto que la dosificación de la solución se llevó a cabo en un dispositivo de vidrio fabricado de modo tal que el orificio tenga un diámetro superior al diámetro de partícula seleccionado (400 µm) permitiendo el paso de la solución a través de una válvula para controlar el flujo de la dosificación,

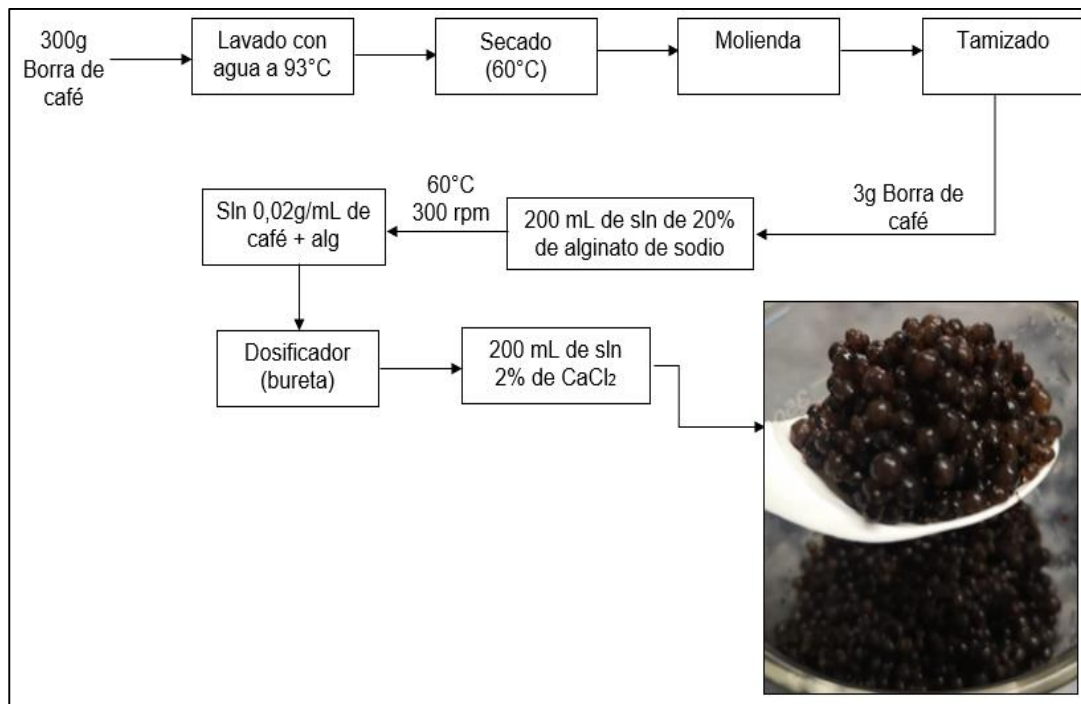
⁴⁹ TORRES C. Roberto et al, op. cit, p.10

⁵⁰ PASTRANA M. et al, op. cit, p.29

⁵¹ Ibit, p.30

asegurando uniformidad en el tamaño de las gotas que caen, este dispositivo se asemeja a una bureta, de modo que permitiera la dosificación gota a gota en la solución de CaCl_2 en un tiempo más corto, permitiendo así la formación de las esferas, este proceso se llevó a cabo con la solución de Alg+Café a 60°C y la solución de CaCl_2 a temperatura ambiente y con una leve agitación. Las esferas se dejaron reposar 30 min en la solución de CaCl_2 y se lavaron con agua destilada para su posterior uso, la secuencia descrita anteriormente se puede observar con claridad en la imagen 14.

Imagen 14. Diagrama de flujo de la elaboración de las perlas



Fuente: elaboración propia

Conforme a las especificaciones másicas y energéticas establecidas en el diagrama de flujo del pretratamiento de la materia prima (imagen 10), se debe tener en cuenta que para la preparación de 200 mL de solución de alginato + café, con una agitación constante de 300 rpm y para alcanzar los 60°C hay un consumo energético de 689 W/h.

2.4 ADSORCIÓN DE LAS ESFERAS DE CAFÉ

Partiendo del agua residual de la tinción de gram, se preparó la adsorción en un beaker, tomando 200mL del agua, depositando en ella 4g de café encapsulados en alginato de sodio, siguiendo los parámetros de adsorción establecidos por los autores mencionados en la tabla 1, se realizó el proceso con agitación constante a

300 rpm y finalmente se comparó el resultado con el obtenido en la adsorción inicial de colorante en la borra de café, como se observa en la imagen 15.

Imagen 15. Adsorción de colorantes en esferas de borra de café



Fuente: elaboración propia

Los resultados observados corresponden a 120 minutos de adsorción, con una respuesta favorable para la adsorción; teniendo en cuenta lo anterior, se realizó la adsorción con una solución patrón inicial de mercurio de 3ppm, esta solución fue preparada a partir de un patrón de metil mercurio de 1000ppm y su concentración fue determinada a partir de la concentración de cristal violeta del agua real, para asegurar que el resultado pueda ser comparable con las pruebas anteriormente realizadas. Posteriormente se prepararon las cápsulas de borra de café a las mismas condiciones establecidas para la adsorción del agua real de tinción de gram y se inició la adsorción de ellas en la solución de Hg con agitación constante a 300 rpm, como se observa en la imagen 16.

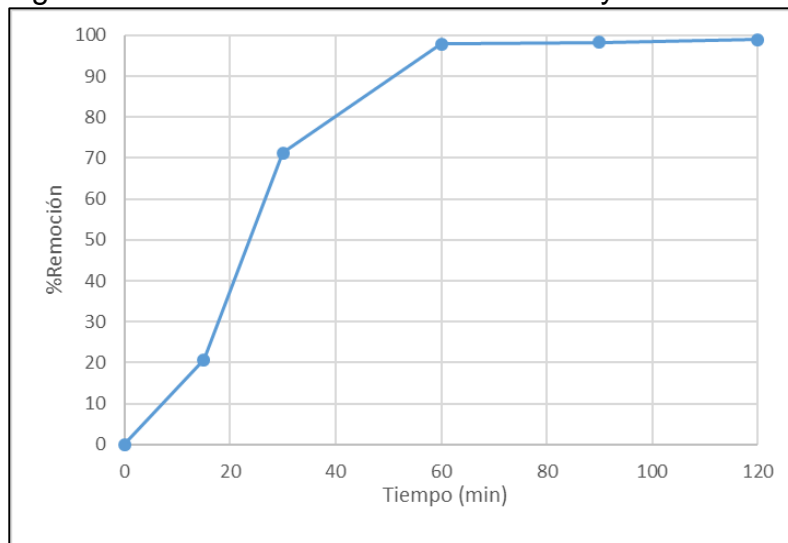
Imagen 16. Adsorción de Hg en perlas de alginato de calcio y café



Fuente: elaboración propia

Los resultados obtenidos después de 2 horas de adsorción arrojaron que se alcanzó un 98% de remoción de mercurio, alcanzando el equilibrio a los 60 min, como se observa en el gráfico 1. Este comportamiento corrobora la afirmación de que la principal ventaja de la adsorción de metales pesados en la borra de café es que alcanza el equilibrio en cuestión de minutos⁵², la cual se obtuvo en el estudio de la remoción de cobre del agua mediante la adsorción con capsulas de alginato de calcio y granos de café gastados (Torres *et al.*..., 2019). La concentración de mercurio fue medida haciendo uso del equipo DMA 80.

Gráfico 1. Curva de adsorción de Hg en capsulas de alginato de calcio y café

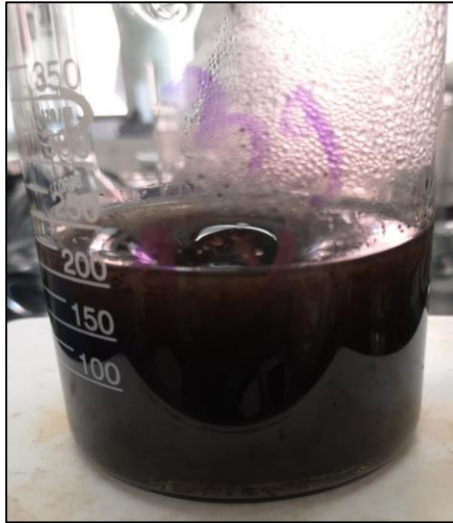


Fuente: elaboración propia

Así mismo, con el fin de comparar el efecto de la encapsulación de la borra de café en la adsorción de este contaminante, se realizó un ensayo de adsorción a partir de 200 mL de una solución patrón de 51,5 ppb de Hg en 3g de borra de café en polvo sin encapsular, como se observa en la imagen 17, obteniendo que pasados 120 min de adsorción a temperatura ambiente, presión atmosférica y una agitación constante de 240 rpm, la concentración final de Hg en la solución fue de 4,54 ppb, es decir, se removi6 un 92% del contaminante.

⁵² TORRES C. Roberto *et al.*, op. cit, p.20

Imagen 17. Adsorción de Hg en borra de café en polvo



Fuente: elaboración propia

A partir de lo mencionado anteriormente, es posible concluir que la encapsulación de la borra de café en alginato de sodio favorece la adsorción del contaminante en cuanto al porcentaje de adsorción y tiempos de residencia, permitiendo el aumento del área de contacto del adsorbente y la permeación del contaminante en las capsulas, facilitando así la separación del adsorbente de la matriz de adsorción una vez terminado dicho proceso y disminuyendo la carga contaminante en la solución.

3. VARIABLES QUE AFECTAN LA ADSORCIÓN DE MERCURIO EN LAS CÁPSULAS

Para establecer una matriz de adsorción que asegure un alto porcentaje de remoción de Hg, fue necesario encontrar las variables que pueden afectar dicho proceso, es por ello que este capítulo tiene como objetivo identificar las variables que afectan la adsorción de Hg en las cápsulas de alginato de calcio y borra de café, mediante la elaboración de un diseño experimental que lo sustente.

Durante la síntesis de las capsulas, se observó obstrucción en la bureta con la cual se realizó la dosificación del alginato de sodio + café en el CaCl_2 debido al tamaño de partículas del café, es por ello que se realizó una curva de distribución de tamaño del café una vez lavado y secado, para determinar el tamaño de partícula óptimo para el proceso anteriormente mencionado. Por otra parte, partiendo de lo visto en el capítulo anterior, fue posible definir las variables que no afectan el proceso de adsorción, como la temperatura, presión, pH y agitación⁵³, pues al ser variables no controladas que podían variar a lo largo de dicho proceso, no se identificó ningún cambio y/o interferencia por parte ellas en el cumplimiento del objetivo, estableciendo estas como constantes a lo largo de la adsorción.

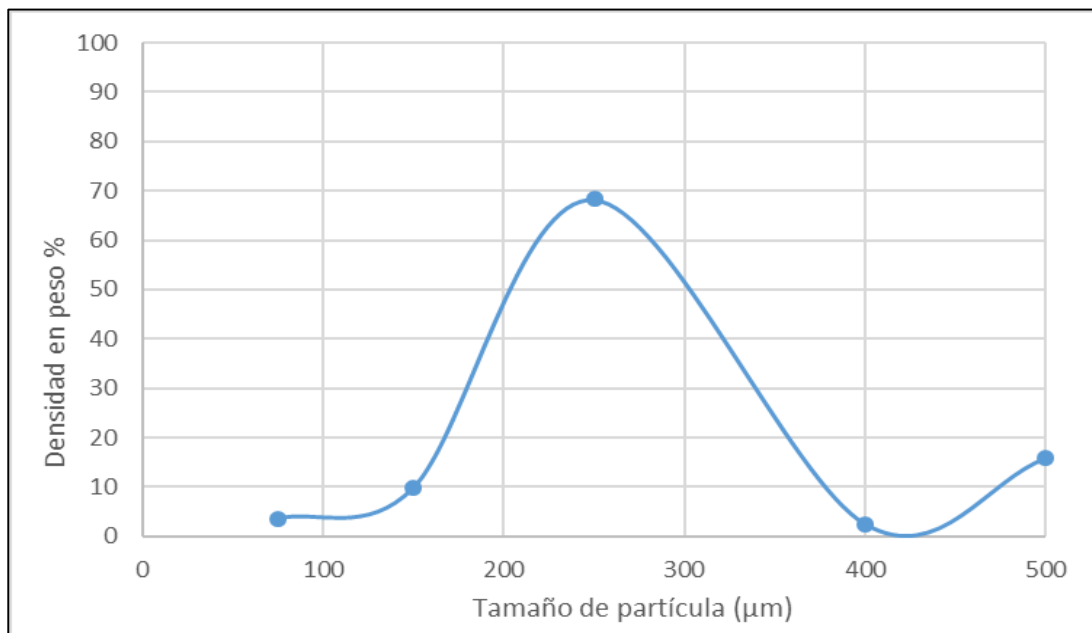
En cuanto a la estabilidad del encapsulamiento, esta depende de la presencia de iones calcio en el gel, debido a que el entrecruzamiento de estos con el alginato de sodio da lugar a la solidificación de las esferas, al ser esta una reacción reversible, la solidificación permanece en tanto los iones de Ca^{2+} superen la cantidad de iones de Na^+ es por esto que la concentración de CaCl_2 requerida en la solución es la mínima necesaria para superar estequiométricamente al Na^+ y su efecto continua siendo el mismo así este lo duplique o incluso triplique³⁶, estableciendo así que la concentración de CaCl_2 permanecerá constante a lo largo de este estudio.

3.1 CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LA BORRA DE CAFÉ

Cuando el café ya está lavado, secado y macerado el café, es tamizado haciéndolo pasar por cinco niveles de tamiz: 500 μm , 400 μm , 250 μm , 150 μm y 75 μm , con un peso inicial de café de 336,78 g y pesando cada tamiz posterior al tamizado, se obtuvo la curva que se observa en la gráfica 2, donde se evidencia que la mayor proporción del café corresponde a un rango de tamaño de partícula de 250 μm a 399,9 μm , seguido de 500 μm y 150 μm a 249,9 μm .

⁵³ SANTO D. Andréia G., COSTA Ezequiel, COSTA Hermes, A study of sodium alginate and calcium chloride interaction through films for intervertebral disc regeneration uses. Congresso Brasileiro e Ciencia dos materiais. Brasil. 2014

Gráfico 2. Curva de distribución de tamaño de borra de café



Fuente: elaboración propia

Igualmente, se realizó una curva con ayuda del equipo granulométrico Mastersizer 3000E de Malvern, propiedad de la facultad de Ingenierías de la Pontificia Universidad Javeriana equipo que se observa en la imagen 18, el cual es un analizador de tamaño de partícula con difracción laser con un rango de 0,01 µm y 3000 µm de muestras en suspensión⁵⁴. Para ello, se suspendieron 3 g de café en 50 mL de agua destilada y con una pipeta pasteur se dosificó gota a gota en el beaker con 600 mL del cual se realiza la medición hasta que el software indica una concentración de la muestra significativa para la medición, el resultado de la medición se observa en la gráfica 6, la cual permite corroborar los resultados obtenidos en la curva de distribución realizada en el laboratorio, indicando que el mayor porcentaje de la muestra medida corresponde a un promedio de tamaño de partícula de 363 µm, seguido de tamaños superiores a 500 µm y tamaños inferiores a 100 µm (Ver anexo D)

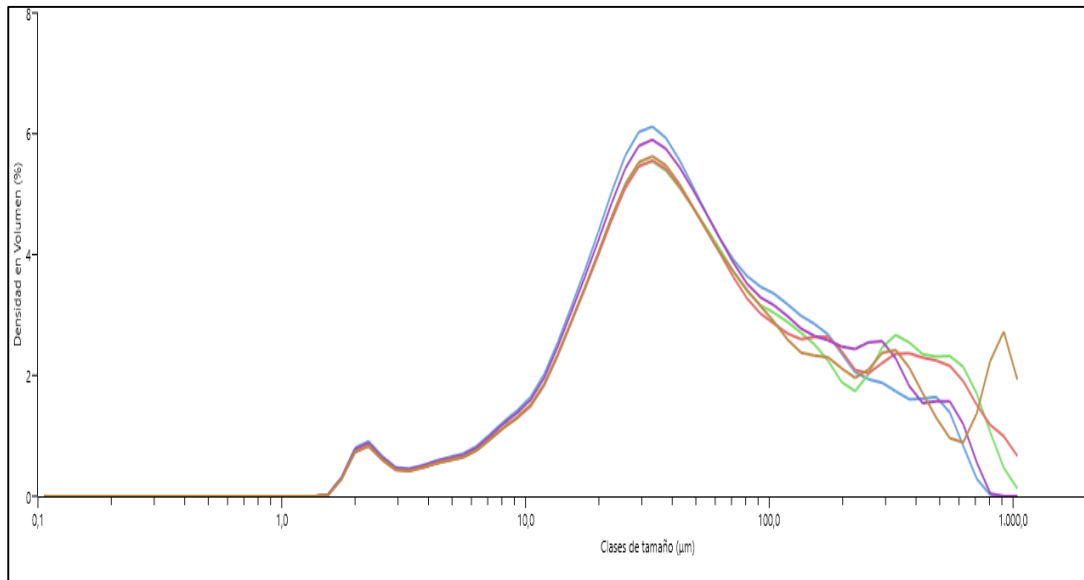
⁵⁴ MALVERN PANALYTICAL A SPECTRIS COMPANY. Mastersizer 3000. [En línea]: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/mastersizer-range> [citado el 3 de marzo de 2019]

Imagen 18. Mastersizer 3000



Fuente: MALVERN, Mastersizer 3000E, ficha de especificación. [En línea]: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/mastersizer-range> [citado en 10 de noviembre de 2018]

Gráfico 3. Curva de distribución de tamaño realizada en el equipo Mastersizer 3000



Fuente: Software del equipo Mastersizer 3000 de la PUJ

Con forme a lo anterior, fue posible especificar las propiedades de partícula tales como el diámetro medio de superficie-volumen, el diámetro medio de masa, el diámetro medio de volumen y el tamiz efectivo; partiendo de la abertura de cada malla utilizada en el tamizado (Ver anexo L), es necesario aclarar que se tuvo en cuenta el anexo M debido a que los tamices utilizados poseen una nomenclatura internacional y los cálculos fueron realizado con la equivalencia de la serie Tyler, como se observa en la tabla 2, donde D_{pi} corresponde al promedio de aberturas y x_i a la fracción acumulada en cada malla.

Tabla 2. Propiedades de partículas

Tamiz tyler	Acumulado (kg)	Abertura (mm)	X _i	X _{ia}	D _{pi}	X _i /D _{pi}	X _i /D _{pi} ³
20	-	0,833	-	-	-	-	-
32	0,0693	0,496	0,1588	0,1588	0,6645	0,2389	0,5411
35	0,0107	0,417	0,0246	0,1834	0,4565	0,0539	0,2588
60	0,2981	0,248	0,6826	0,8659	0,3325	2,0528	18,5678
100	0,0426	0,147	0,0977	0,9636	0,1975	0,4945	12,6764
200	0,0159	0,074	0,0364	1,0000	0,1105	0,3294	26,9807

Fuente: Elaboración propia

Como se puede observar, el tamiz 60 corresponde al 86,6% de acumulación de partículas, es por esto que se define como el tamiz efectivo, los diámetros medios se calculan así:

Ecuación 5. Diámetro medio de superficie-volumen (D_s)

$$D_s = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{D_{pi}}} = \frac{1}{3,1696} = 0,316 \text{ mm}$$

Ecuación 6. Diámetro medio de masa (D_m)

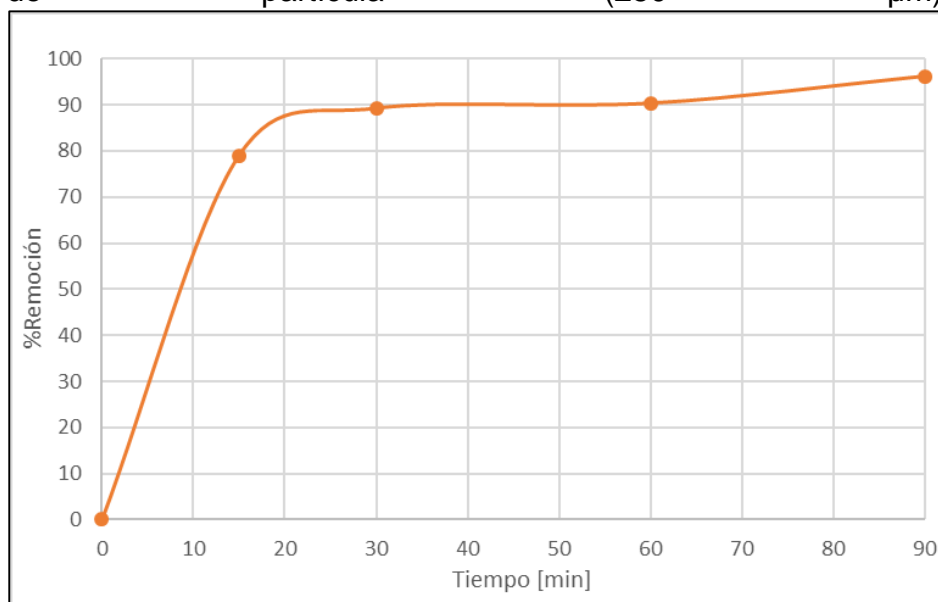
$$D_m = \sum x_i D_{pi} = 3,1696 \text{ mm}$$

Ecuación 7. Diámetro medio de volumen (D_v)

$$D_v = \frac{1}{(\sum \frac{x_i}{D_{pi}^3})^{1/3}} = \frac{1}{59,0249} = 0,257 \text{ mm}$$

Con los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que para evitar la obstrucción del sistema de dosificación de alginato de sodio y café en CaCl_2 , se decidió preparar las capsulas con el tamaño de partícula que predomina en la curva con cerca de un 60% en peso por tamiz de 250 μm , asegurando una concentración de café en la adsorción de 0,015g/L para ellas, en una solución de Hg de 50 ppb, los resultados medidos con el equipo DMA 80 se observan en la gráfica 4.

Gráfico 4. Adsorción de Hg en capsulas discriminando el tamaño de partícula (250 μm)



Fuente: elaboración propia

Como se observa en la gráfica, el porcentaje de remoción de Hg alcanza un 94,75% en un tiempo de adsorción de 90 min, lo cual permite corroborar la efectividad del adsorbente en la matriz planteada. Estableciendo así que para el diseño experimental se realizaría la adsorción con las partículas de 250 μm y definiendo como constante esta variable.

3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Como se mencionó anteriormente, la temperatura, presión, pH, agitación, concentración de CaCl_2 y tamaño de partícula se definieron como constantes para el proceso y los valores establecidos para dichas variables se observan en la tabla 3, estos valores fueron definidos según los autores mencionados en la tabla 1 y la experimentación realizada y mencionada anteriormente.

Tabla 3. Parámetros establecidos para el proceso

Parámetro	Valor
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	18-20
Presión [atm]	1
pH	5-7,7
Agitación [rpm]	300-600
[CaCl_2]	2%
Tamaño de partícula [μm]	250

Fuente: elaboración propia

Para determinar las mejores condiciones que garanticen una matriz de adsorción de mercurio efectiva, se planteó un diseño factorial de la forma 2^k , donde k es el número de variables de entrada, en este caso corresponde a la concentración de alginato de sodio en la preparación de las capsulas y la concentración de café en la adsorción, siendo el porcentaje de remoción medido en función de la concentración inicial de Hg en ppb la variable respuesta del diseño factorial 2^2 como se observa en la tabla 4 con los valores máximos y mínimos para cada variable, teniendo en cuenta que la solución de alginato y la solución de 50 ppb de Hg se prepararon en 200 mL de agua. Generando un total de 4 experimentos que se realizaron por duplicado para evaluar la reproducibilidad y el intervalo de confianza del diseño factorial de experimentos que se llevó a cabo.

Tabla 4. Diseño factorial experimental 2^2

Diseño factorial 2^2		Borra de café en la adsorción [g]	
		Nivel mínimo -	Nivel máximo +
Concentración de la solución de alginato de sodio [%]	Nivel mínimo -	1% de alginato de sodio y 1g de borra de café	1% de alginato de sodio y 3g de borra de café
	Nivel máximo +	2% de alginato de sodio y 1g de borra de café	2% de alginato de sodio y 3g de borra de café

Fuente: elaboración propia

Se debe tener en cuenta que la concentración de Hg utilizada para la preparación de la solución se determinó a partir del promedio de concentraciones de Hg que se encuentran en aguas residuales provenientes de minería aurífera en el río boque que abastece de agua a la comunidad de Monterey - Simití en el Sur de Bolívar⁵⁵ en diferentes temporadas del año. Las muestras de agua del río, así como muestras de sangre, cabello y leche materna de integrantes de la comunidad de Monterey fueron llevadas al laboratorio del grupo ITAM para su análisis e investigación, los resultados de la medición de Hg en el equipo DMA 80 de las muestras de agua del río se observan en la tabla 5.

⁵⁵ ALCALDÍA MUNICIPAL DE SIMITÍ, Esquema de ordenamiento territorial del municipio de Simití-Bolívar. Diagnóstico general se Simití. Colombia [En línea]: <https://simitibolivar.micolombiadigital.gov.co/planes-442148/esquema-de-ordenamiento-territorial> [citado el 10 de octubre de 2018]

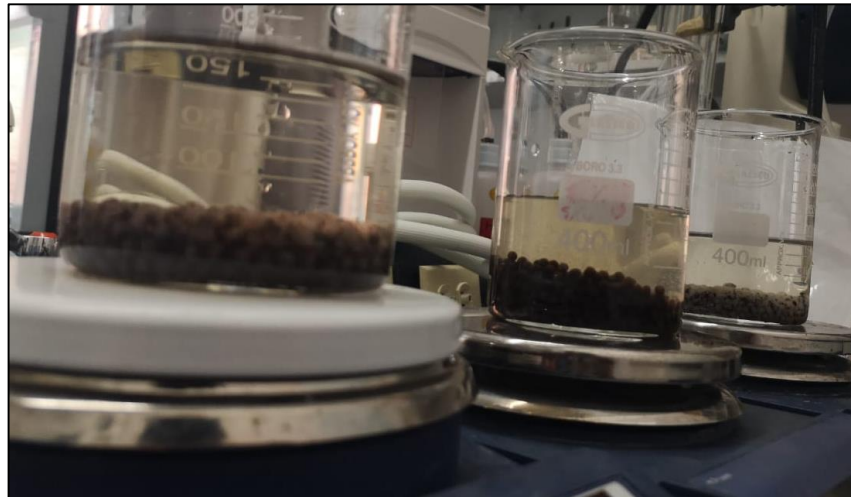
Tabla 5. Concentración de mercurio en el río Boque

No. Muestra	Hg [ppb]
1	87,6642
2	39,3247
3	2,9023

Fuente: elaboración propia

Para el desarrollo del diseño experimental se prepararon 4 sólidos, realizados por duplicado, variando respectivamente los gramos de alginato de sodio que se añadían en 200 mL de agua destilada y los gramos de borra de café añadidos a la solución anteriormente mencionada, el 100% de las perlas obtenidas se depositaron en 200 mL de la solución patrón de 50 ppb de Hg, para garantizar los gramos de café que se usaron en la adsorción y se realizó la adsorción en agitación constante de 450 rpm, como se observa en la imagen 19.

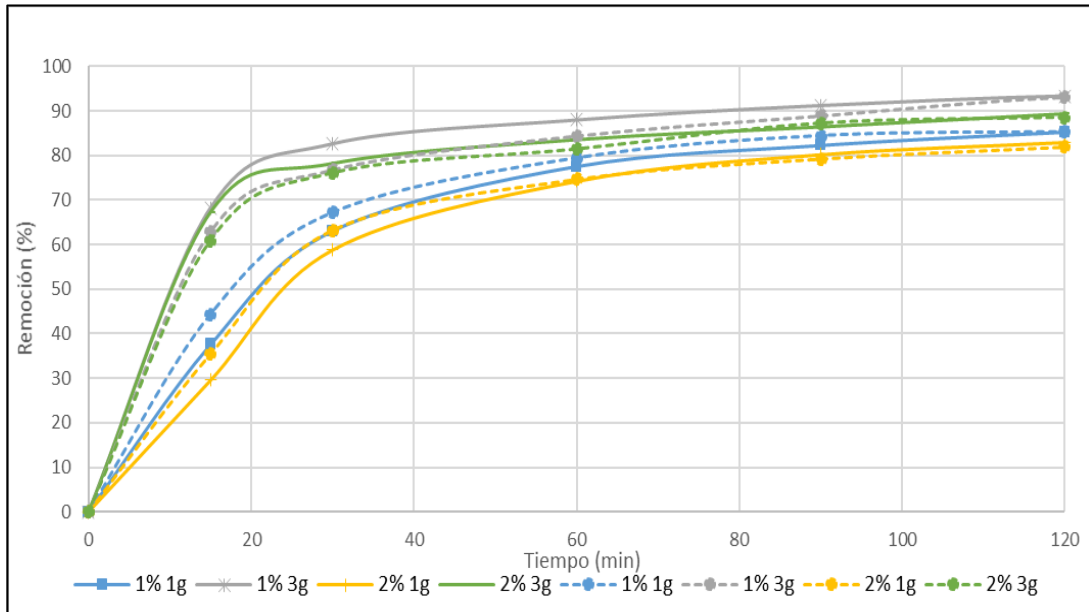
Imagen 19. Desarrollo de la adsorción del diseño experimental



Fuente: elaboración propia

Durante la adsorción, se tomaron muestras de 1 mL cada 15 minutos durante 2 horas para verificar el comportamiento de la adsorción, los resultados de la experimentación con el duplicado se observan en la gráfica 5.

Gráfico 5. Diseño experimental y duplicado



Fuente: elaboración propia

Con los resultados obtenidos, se dedujo que la mejor matriz de adsorción corresponde a las perlas realizadas en una concentración de alginato de sodio de 1% y un total de borra de café en la adsorción de 3g, donde para el primer diseño experimental dio como resultado una adsorción del 93,36% y en el duplicado un 93,13%, como se observa en la tabla 6.

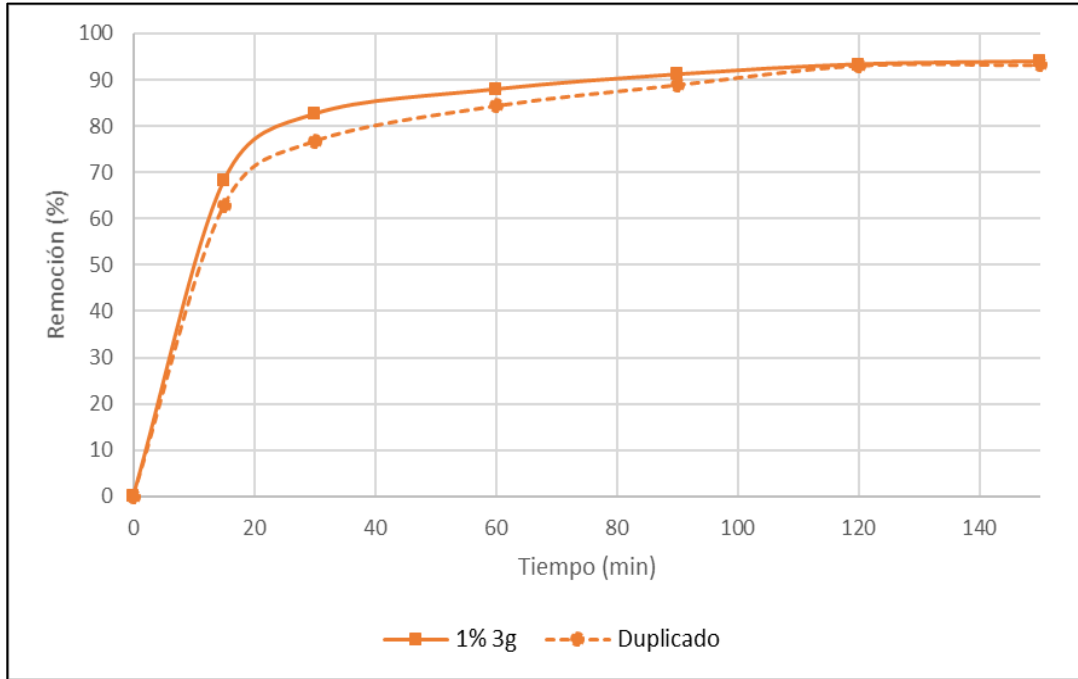
Tabla 6. Resultados del diseño experimental y su duplicado

Variable respuesta: Remoción de Hg [%]		Borra de café en la adsorción [g]	
		1	3
Concentración de la solución de alginato de sodio [%]	1	85,2603	93,3269
		85,2381	93,1261
	2	83,0095	89,3258
		81,8895	87,4749

Fuente: elaboración propia

Así mismo se evaluaron los niveles intermedios de ambos factores y los resultados obtenidos corroboraron que el resultado del diseño experimental corresponde a la mejor matriz de adsorción. Adicionalmente, como se puede observar en las gráficas obtenidas, la adsorción alcanza el equilibrio para todas las combinaciones realizadas, es por ello que para la matriz que representó el mejor resultado, la adsorción se extendió a los 150 min para verificar el equilibrio de adsorción, como se observa en la gráfica 6 este fue alcanzado a los 120 min.

Gráfico 6. Curva de adsorción 1% de alginato de sodio y 3g de borra de café



Fuente: elaboración propia

Con los resultados obtenidos, se determinó que las variables que afectan la adsorción son la concentración de alginato de sodio en la solución y la concentración de café en la adsorción, así mismo, es posible definir que la concentración requerida de café en la matriz obtenida es de 0,015 g/L. La relación de café en cada perla de alginato se determinó de la siguiente forma:

Tabla 7. Datos para determinar la masa de alginato

Picnómetro	Peso (g)
Vacío	15,5203
Con H ₂ O	26,0642
Con Alginato de sodio 1%	26,1233

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta que la densidad del agua a 20°C es de 0,9976 g/cm³, el volumen del picnómetro se determinó así:

Ecuación 8. Volumen del picnómetro

$$V_{\text{picnómetro}}[\text{mL}] = \frac{m_{\text{agua}} - m_{\text{vacío}}}{\rho_{\text{agua}}} = \frac{26,0642 - 15,5203}{0,99762} = 10,5691$$

A partir de esto se determinó la densidad de la solución de alginato de sodio al 1% para posteriormente hallar la masa total del alginato de sodio.

Ecuación 9. Densidad de alginato de sodio

$$\rho_{alginato} [g/mL] = \frac{m_{alginato} - m_{vacío}}{V_{picnómetro}} = \frac{26,1233 - 15,5203}{10,5691} = 1,0032$$

Ecuación 10. Masa total de alginato

$$m_{total\ alginato} = \rho * V_{sln} = \frac{1,0032g}{mL} * 200mL = 200,64\ g$$

Una vez determinada la masa total de alginato de sodio, se estableció una relación para determinar la concentración de café presente en cada perla obtenida, teniendo en cuenta que no se conoce el número exacto de perlas obtenidas, pero sí el volumen de la solución inicial de alginato de calcio y café con la cual se fabricaron.

Ecuación 11. Concentración de alginato en cada perla

$$\%Cafe_{perla} = \frac{m_{cafe}}{m_{total\ alginato}} * 100\% = \frac{3g}{200,64g} * 100\% = 1,495\%$$

Adicionalmente, partiendo de la ecuación 8 es posible decir que la concentración de café presente en cada perla de alginato de calcio es de 1,495% asumiendo que las perlas son uniformes y que los 3 gramos de café están distribuidos uniformemente en todas las perlas obtenidas de la solución de 200 mL de alginato de calcio y café.

En consecuencia, se calculó la relación de Hg por unidad de masa del adsorbente, partiendo de los datos obtenidos anteriormente, de modo que, partiendo de la concentración inicial del modelo seleccionado del diseño experimental (58,3706 µg/L) y el volumen de la solución, se obtuvo la masa total de Hg presente en la solución, así:

Ecuación 12. Masa de Hg

$$m_{Hg} = 58,3706 \frac{\mu g}{L} * 0,02\ L = 1,1674\ \mu g\ Hg$$

Teniendo en cuenta que se removió el 93,95% de Hg con un total de 3g de borra de café en la solución, el cálculo de la relación se debe realizar con el 93,395% del total de la masa de Hg presente, es decir, 1,0969 µg de Hg en 3g de adsorbente, obteniendo la siguiente relación:

Ecuación 13. Relación Hg/borra de café

$$Relación\ Hg - Café = \frac{1,0969\ \mu g\ Hg}{3\ g\ café} = 0,3656\ \frac{\mu g\ Hg}{g\ café}$$

Con lo cual se puede concluir que, se necesita 1 g de borra de café para la remoción de 0,3656 µg de Hg presente en aguas residuales contaminadas.

Para complementar el estudio del diseño experimental se realizó un análisis de varianza con una ANOVA para determinar estadísticamente la viabilidad del diseño escogido, con un nivel de significancia de $\alpha=0,1$ el cual fue escogido debido a la confiabilidad en los datos de concentración de Hg obtenidos con el equipo DMA 80 que arroja los valores con una medida directa de concentración, sin necesidad de acudir a factores de corrección, este estudio se realizó a partir de los datos contenidos en la tabla 6 y el resultado se observa en la tabla 8.

Tabla 8. Análisis de varianza

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Muestra	25,73	1	25,73	103,46	0,0005	4,54
Columnas	104,78	1	104,78	421,27	3,33E-05	4,54
Interacción	1,24	1	1,24	4,98	0,0894	4,54
Dentro del grupo	0,99	4	0,25			
Total	132,75	7				

Fuente: elaboración propia

En donde muestra representa el factor concentración de alginato de sodio, columna el factor borra de café e interacción representa la combinación entre factores; se observa que el valor de F calculado para todas las variaciones de las interacciones es superior al F tabulado ($F > F_{\text{crítico}}$) lo que quiere decir que hay diferencia significativa entre todos los niveles, incluyendo las interacciones entre ellos, adicionalmente, se observa que el valor de probabilidad es muy cercano a 0, esto indica que hay mayor seguridad de que existen diferencias significativas entre ellos. Es por ello que se seleccionó el cruce de factores cuyo valor de porcentaje de remoción fuera más favorable para el estudio, es decir, una preparación de una solución de 1% de alginato de sodio con 3g de café para la adsorción.

Los resultados obtenidos pueden ser comparados con estudios previos donde se removió mercurio sienta adsorbido en otros biomateriales, se han reportado porcentajes de remoción de este contaminante de 95% utilizando carbón activado a condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, controlando el pH de la solución en un rango de 5-6, a las mismas condiciones mencionadas anteriormente se reportaron porcentajes de remoción del 90% en algas y 83% en

borra de café molido⁵⁶. Por su parte, el café molido ha sido fuente de investigaciones debido a su capacidad adsorbente que se le atribuye a la presencia de polifenoles en su composición química, ya que estos aportan estabilidad para la formación de enlaces⁵⁷, este residuo de café alcanzó un 97% de remoción máxima de Hg en matrices acuosas y demostró ser eficiente para la remoción de iones de metales pesados⁵⁸.

En conclusión, el modelo de remoción de Hg de una matriz acuosa con capsulas de borra de café varía en función de la concentración de alginato en las perlas y de la concentración del adsorbente en la matriz de adsorción, esto debido a que, al aumentar la concentración de alginato, la membrana que contiene al café será más gruesa y esto disminuirá la superficie de contacto entre el adsorbente y el adsorbato. Adicionalmente, la combinación de factores escogida alcanzó una concentración de 3,5262 ppb en la solución de Hg, con un 93,3% de remoción del contaminante, como se observa en el anexo E.

⁵⁶ SÁNCHEZ J., CAMESELLE C., Biosorción de mercurio (Hg²⁺) usando materiales solidos residuales como adsorbentes. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Vigo. Vigo 36310. España. 2016.

⁵⁷ MUSALAN E., Maria C., Evaluación de la actividad coagulante de los polifenoles extraídos de residuos de café. Proyecto de grado Ingeniería Química. Universidad de América. Bogotá. 2019.

⁵⁸ PASTRANA M. et al, op. cit, p.10

4. NATURALEZA DEL PROCESO DE ADSORCIÓN

Para definir el mecanismo de adsorción y la naturaleza del mismo es necesario caracterizar el adsorbente, es por eso que este capítulo tiene como objetivo analizar la naturaleza del proceso de adsorción de las cápsulas de café mediante la elaboración de las isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción permiten determinar la relación entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración de soluto en el equilibrio, para la adsorción de metales pesados se han estudiado modelos ideales para explicar dicho fenómeno, los más usados corresponden al modelo de Langmuir (1918) y Freundlich (1923) los cuales han logrado describir acertadamente el fenómeno de adsorción de una forma más simple⁴⁵. A partir de la matriz definida en el diseño experimental, se realizaron las isotermas de adsorción identificando el mejor ajuste a los modelos anteriormente mencionados, teniendo en cuenta las especificaciones y suposiciones con las que han sido realizados dichos modelos.

Por otra parte, se realizó una caracterización de textura de la borra de café y las cápsulas de alginato de calcio y café con el equipo FE-SEM el cual permite identificar la morfología del adsorbente, así como la distribución química de los elementos de la tabla periódica en su superficie y el mapping del mismo.

4.1 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para la elaboración de las isotermas fue necesario preparar la adsorción de mercurio con la matriz establecida en el capítulo anterior, variando la concentración de la solución de mercurio para determinar la concentración inicial de soluto en el equilibrio. Debido a esto, se prepararon esferas de alginato correspondientes a cinco experimentos de adsorción, partiendo de una solución de alginato de sodio al 1% y 3g de borra de café, las soluciones de mercurio se realizaron a partir del patrón de metil mercurio de 1000ppm.

4.1.1 Preparación de los patrones de mercurio para la elaboración de las isotermas. Con el fin de establecer los patrones de mercurio que se ajusten a los límites de concentración de Hg que se han presentado en el agua del Rio Boque, se realizaron 5 diluciones a partir del patrón de Hg 1000ppm que se encuentra en el laboratorio.

Inicialmente, con una micropipeta de 100 μL se tomaron 30 μL del patrón y se aforó a 250 mL con agua tipo I para obtener una solución de Hg de 120 ppb, como se observa en la ecuación 14, de la misma forma se prepararon las cuatro soluciones faltantes de 90, 70, 30 y 10 ppb, para la medida de 50 ppb se tuvo en cuenta el resultado obtenido en el diseño experimental, la tabla 8 presenta el volumen de patrón tomado para cada una de las diluciones realizadas. Dichas concentraciones fueron verificadas con ayuda del DMA 80 y se determinaron a partir de los límites de concentración alcanzados en el agua del Rio Boque en diferentes épocas del

año, establecidos anteriormente en la tabla 5, la concentración exacta de las soluciones patrón preparado se encuentra en la tabla 9.

Ecuación 14. Volumen de alícuota

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Sustituyendo y despejando se obtiene:

Ecuación 15. Alícuota

$$V_1 = \frac{120 \text{ ppb } 250 \text{ mL}}{1000 \text{ ppm}} = 0,03 \text{ mL} \times \frac{1000 \mu\text{L}}{1 \text{ mL}} = 30 \mu\text{L}$$

Tabla 9. Diluciones para la elaboración de las isotermas

Dilución [ppb]	Volumen de patrón [μL]
120	30
90	22,5
70	17,5
50	12,5
30	7,5
10	2,5

Fuente: elaboración propia

4.1.2 Carga en el equilibrio. Una vez preparadas las perlas y las soluciones de Hg, se realizó la adsorción depositando la totalidad de las perlas a una concentración de 0,015g/L de café en 200 mL de la solución de Hg según correspondía, con una agitación constante de 300 rpm por 150 min, tiempo establecido en el capítulo anterior mediante el cual la adsorción alcanzaba el equilibrio. Al finalizar el proceso, se midió la concentración final de Hg con ayuda del DMA 80, los resultados obtenidos se observan en la tabla 10, la relación de Hg-café fue calculada teniendo en cuenta las ecuaciones 12 y 13 que fueron determinadas en el capítulo anterior.

Tabla 10. Concentraciones de Hg para las isotermas de adsorción

Concentración inicial Hg [ppb]	Concentración final Hg [ppb]	Remoción (%)	Hg-Café (μg Hg/ g café)
11,0961	0,3226	97,09	0,072
34,7654	1,3813	96,03	0,222
58,3706	3,5262	93,96	0,366
71,1311	4,1582	94,15	0,447
94,6045	6,0221	93,63	0,591
124,0348	8,6569	93,02	0,769

Fuente: elaboración propia

Al ser verificada la concentración en el equilibrio para cada concentración inicial establecida, se halló la relación entre la cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa de adsorbente⁵⁹, debido a que el resultado del proceso de adsorción genera una disminución en la concentración del soluto en un fluido, desde un valor inicial a un valor final en equilibrio, a volumen constante, dicha relación se determina con la carga de soluto en el equilibrio a partir de la ecuación 16.

Ecuación 16. Carga en el equilibrio

$$qe \left[\frac{\mu g}{g} \right] = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Fuente: Pastrana et al., 2017

Donde qe es la concentración de Hg adherido a la borra de café [$\mu\text{g/g}$], C_i corresponde a la concentración inicial de soluto [$\mu\text{g/L}$], C_e la concentración de Hg en el equilibrio [$\mu\text{g/L}$], V es el volumen de la solución [L] y m corresponde a la masa del adsorbente [g]⁴⁹; por lo tanto, el término $(C_i - C_e)V$ hace referencia a la cantidad de soluto adsorbido en masa.

Ecuación 17. Carga en el equilibrio

$$qe = \frac{(11,0961 - 0,3226) \mu\text{g/L} * 0,2 \text{ L}}{3 \text{ g}} = 0,7182 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$$

Este procedimiento se realizó para todas las concentraciones de Hg iniciales tomadas y sus resultados se observan en la tabla 11.

Tabla 11. Cargas en el equilibrio para cada concentración de Hg tomada

C_i [ppb]	q_e [$\mu\text{g/g}$]
11,0961	0,7182
34,7654	2,2256
58,3706	3,5262
71,1311	4,1582
94,6045	5,9055
124,0348	7,6919

Fuente: elaboración propia

4.1.3 Elaboración de las isotermas. Para la elaboración de la isoterma de Langmuir se tuvo en cuenta que el modelo fue planteado asumiendo que las moléculas son adsorbidas en un número definido de sitios activos, con una capacidad de una molécula por cada sitio activo y que estos sitios son equivalentes

⁵⁹ PASTRANA M. et al, op. cit, p.30

energéticamente y distantes entre sí, es decir, no hay interacción entre las moléculas adsorbidas y los sitios adyacentes⁶⁰, comportamiento descrito por la ecuación 18.

Ecuación 18. Isoterma de Langmuir

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

Fuente: Lazo et al., 2011

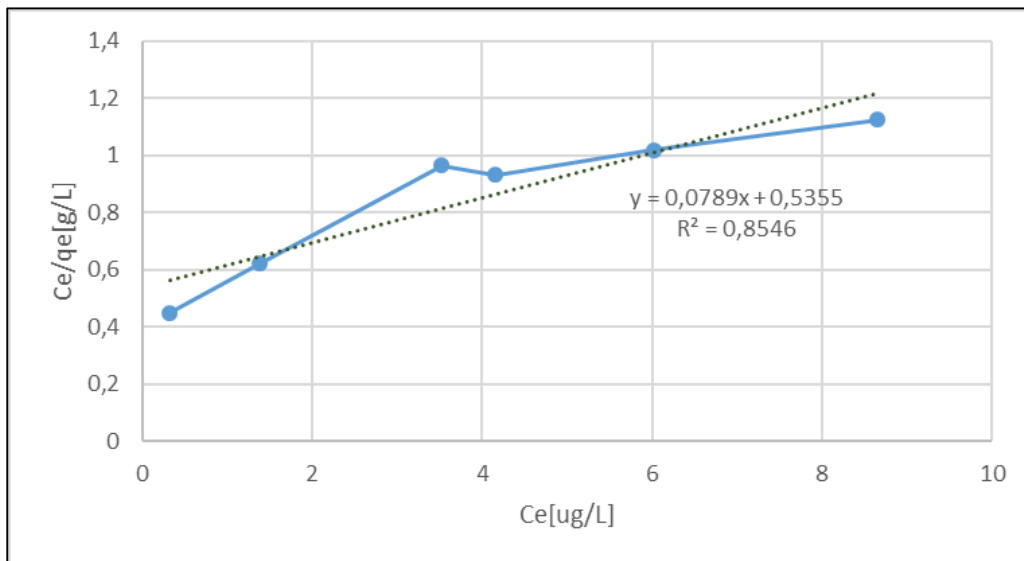
Donde q_{max} corresponde a la capacidad máxima de adsorción [$\mu\text{g/g}$] y K_l es la constante de afinidad de Langmuir [$\text{L}/\mu\text{g}$]; se linealizó la isoterma de Langmuir así:

Ecuación 19. Ecuación linealizada de la isoterma de Langmuir

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

A partir de esto, se graficó la isoterma de Langmuir con los datos correspondientes para cada concentración tomada, como se observa en la gráfica 7.

Gráfico 7. Isoterma de Langmuir a temperatura ambiente (16°C)



Fuente: elaboración propia

La linealización de la isoterma de Langmuir arroja un ajuste de R^2 de 0,8546 lo cual indica que el modelo de adsorción evaluado no se ajusta al modelo teórico de Langmuir. Sin embargo, se determinó la carga máxima de soluto en el adsorbente

⁶⁰ SURCHI K.M.S. Agricultural wastes as low-cost adsorbents for pb removal: kinetics, equilibrium and thermodynamics. International Journal of Chemistry. 2011.

y la constante de Langmuir, a partir de la ecuación 20 que corresponde a la ecuación ajustada del modelo.

Ecuación 20. Ecuación del ajuste de Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = 0,0789C_e + 0,5355$$

Teniendo en cuenta la ecuación 19 y 20 se determinó q_{max} y K_l , así:

Ecuación 21. Carga máxima

$$\frac{1}{q_{max}} = 0,0789 \text{ entonces, } q_{max} = \frac{1}{0,0789} = 12,6742 \text{ } \mu\text{g/g}$$

Ecuación 22. Constante de adsorción de Langmuir

$$\frac{1}{q_{max}K_l} = 0,5355 \text{ entonces, } K_l = \frac{1}{12,6742 * 0,5355} = 0,1473 \text{ L}/\mu\text{g}$$

El análisis estadístico de este modelo con un nivel de confianza del 95% arrojó una varianza (σ^2) de 0,1108, lo cual indica que un error típico del cálculo de la regresión lineal con el nivel de confianza mencionado anteriormente podría ser de $\pm 0,11$ para los coeficientes de la ecuación lineal, al compararse este valor con los coeficientes obtenidos, la carga máxima tomaría valores negativos cuando se reste dicho error, confirmando así que el caso de estudio no se ajusta al modelo de Langmuir.

Adicionalmente, se determinó el factor de separación de Langmuir (R_l) que describe la favorabilidad de la adsorción en el modelo, a partir los criterios observados en la tabla 12.

Tabla 12. Criterios de factor de separación

Valor R_l	Adsorción
>1	No favorable
=1	Lineal
$0 < R_L < 1$	Favorable
=0	Irreversible

Fuente: Pastrana et al., 2017

Dicha favorabilidad es determinada a partir de las características principales de la isoterma de Langmuir y hace referencia a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente para la formación de enlaces ya que este modelo asume una adsorción química, se espera que la afinidad del modelo en estudio sea favorable debido a la composición química del adsorbente que presenta alta estabilidad y afinidad con iones metálicos, como se estudió en el capítulo 3 y está descrita por la ecuación 23.

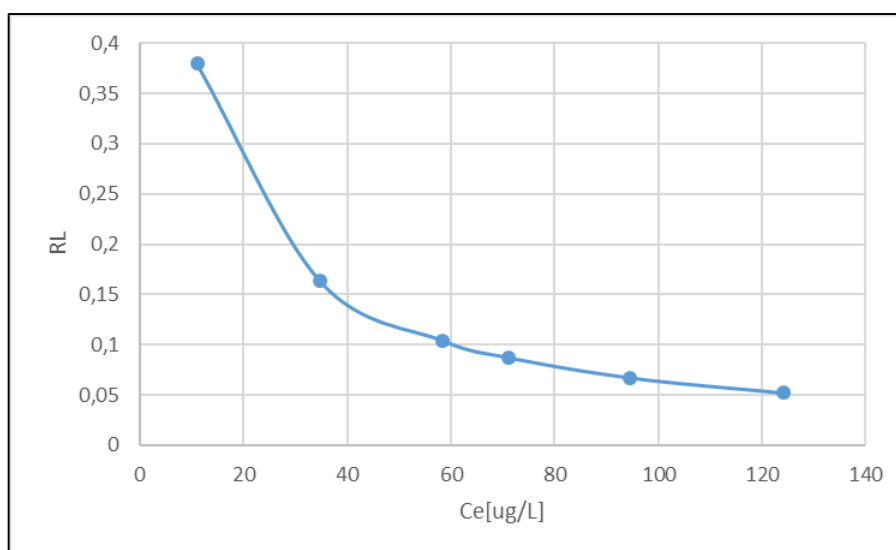
Ecuación 23. Factor de separación

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l C_o}$$

Fuente: Pastrana et al., 2017

Donde C_o es la concentración inicial del adsorbato [ppb] y R_L es determinado con los valores anteriormente hallados, para cada concentración evaluada⁶¹. Los resultados obtenidos se observan en la gráfica 8.

Gráfico 8. Factor de separación en función de la concentración inicial de Hg



Fuente: elaboración propia

Tomando el promedio del factor de separación de todos los puntos de la gráfica se obtiene un valor de 0,14, lo cual indica que la adsorción es favorable y adicionalmente, al encontrarse entre 0 y 1, indica que la adsorción de Hg en las capsulas de borra de café tiende a ser lineal.

Debido a que este modelo presenta una favorabilidad en la adsorción, pero no se ajusta con la matriz de adsorción evaluada, se evaluó el modelo experimental de Freundlich, el cual asume que la adsorción es multicapa y que cada sitio activo es diferente en cuanto a su energía y afinidad, es por ello que la adsorción se da ocupando primero los sitios de mayor afinidad⁶². El comportamiento de este modelo está descrito matemáticamente por la ecuación 24.

⁶¹ PASTRANA M. et al, op. cit, p.87.

⁶² NIKIFOROVA T, & KOZLOV V., Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system. Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2016.

Ecuación 24. Isoterma de Freundlich

$$q_e = K_f C_e^{1/n}$$

Fuente: Pastrana et al, 2017

Donde K_f corresponde a la constante de equilibrio de Freundlich y n es la constante de afinidad entre el adsorbato y el adsorbente⁴⁹, la ecuación 25 corresponde a la linealización de la isoterma de Freundlich.

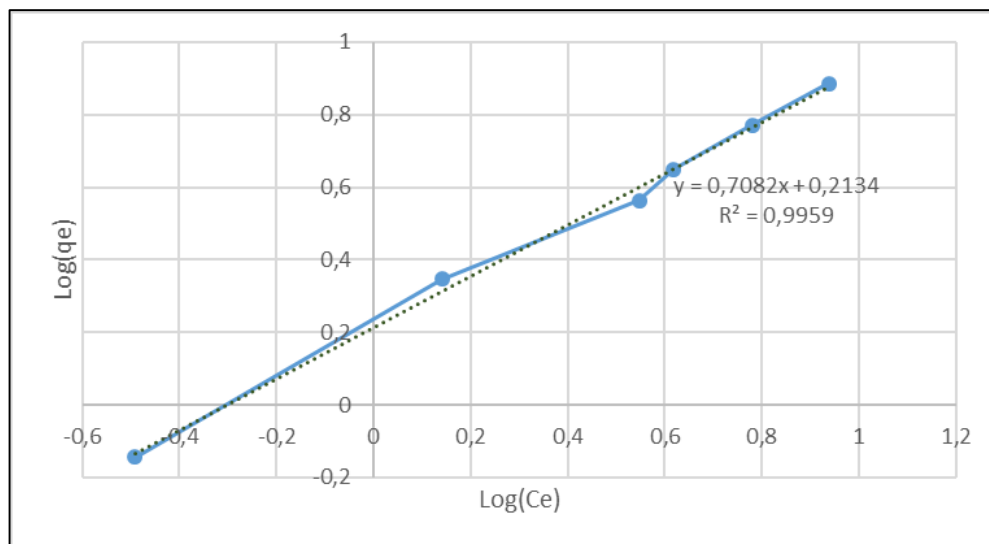
Ecuación 25. Ecuación linealizada de la isoterma de Freundlich

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Fuente: Lazo et al., 2011

Con lo anterior, se graficó la isoterma linealizada de Freundlich con los datos correspondientes a cada concentración tomada, como se observa en la gráfica 9.

Gráfico 9. Isoterma de Freundlich a temperatura ambiente (16°C)



Fuente: elaboración propia

La linealización de la isoterma de Freundlich arrojó un ajuste de R^2 de 0,9959 de modo que el modelo de adsorción evaluado se ajusta al modelo teórico de Freundlich, afirmando que la adsorción de Hg en las cápsulas de borra de café es multicapa y que cada sitio activo tiene diferente afinidad y energía, de modo que el Hg se adsorbe primero a los sitios de mayor afinidad. A partir de esto, se determinó la constante de afinidad y la constante de Freundlich para la adsorción, con la ecuación 26.

Ecuación 26. Ecuación que describe el modelo de adsorción evaluado

$$\log(q_e) = 0,7082 \log(C_e) + 0,2134$$

Teniendo en cuenta la ecuación 26 mencionada anteriormente, se halló el valor de n y K_f :

Ecuación 27. Coeficiente de favorabilidad

$$\frac{1}{n} = 0,7082 \text{ entonces, } n = \frac{1}{0,7082} = 1,4120$$

Ecuación 28. Constante de adsorción de Freundlich

$$\log(K_f) = 0,2134 \text{ entonces, } K_f = 10^{0,2134} = 1,6346 \text{ L}/\mu\text{g}$$

Debido a que n posee un valor mayor a 1, es posible determinar que las cápsulas de borra de café realizarán mayor adsorción a concentraciones más bajas de Hg, demostrando favorabilidad en la adsorción de Hg en la superficie de la borra de café, debido a que su valor se encuentra entre 0 y 10. Adicionalmente, el comportamiento creciente de la isoterma, sugiere que la adsorción se lleva a cabo en multicapas sin límite de adsorción, comportamiento similar al que se observa en la adsorción de mercurio (II) en solución acuosa usando aceite de palma modificado⁶³, donde el Hg se adsorbe siguiendo el modelo de Freundlich con un coeficiente de favorabilidad superior a 1⁶⁴. Este comportamiento se puede corroborar con lo visto experimentalmente, ya que, como se observa en la tabla 10, el mayor porcentaje de remoción se dio a la concentración más baja de Hg (11,09 ppb), con forme a lo anterior, es posible aseverar que el caso de estudio describe las suposiciones de dicho modelo, descritas en el capítulo 1.

El análisis estadístico de este modelo con un nivel de confianza del 95% arrojó una varianza (σ^2) de 0,0267, lo cual indica que un error típico del cálculo de la regresión lineal con el nivel de confianza mencionado anteriormente podría ser de $\pm 0,03$ para los coeficientes de la ecuación lineal, al compararse este valor con los coeficientes obtenidos, el resultado no difiere significativamente ni para el coeficiente de favorabilidad, ni para la constante de adsorción de Freundlich, confirmado así el ajuste al modelo de Freundlich.

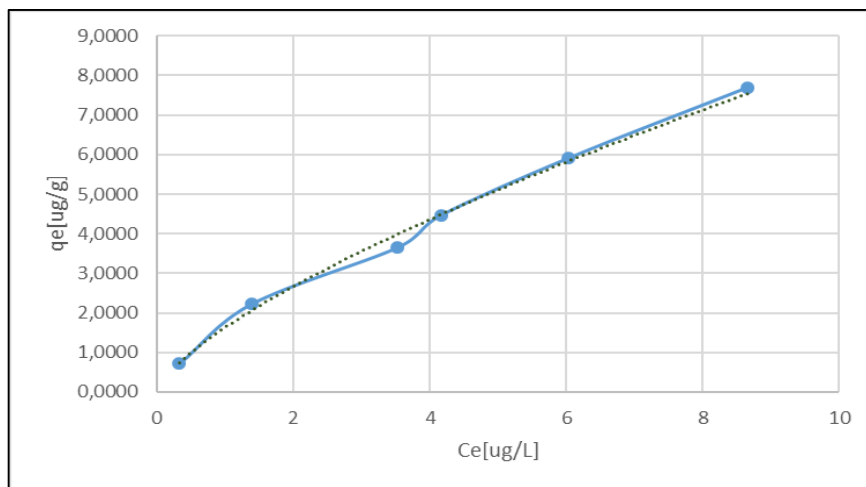
Para verificar la relación entre la cantidad de soluto adsorbida y la concentración de soluto en el equilibrio, para la adsorción de mercurio, se realizó la isoterma de adsorción de este modelo, teniendo en cuenta los datos experimentales obtenidos

⁶³ Syafiqah. Imla., Yussof. H.W., Kinetics, Isotherm, and thermodynamic studies on the adsorption of mercury (II) Ion from aqueous solution using modified palm oil fuel ash. The 3rd international conference on green chemical engineering technology: Materials science. Malaysia. 2017.

⁶⁴ Ibit, p.4

correspondientes a la carga de soluto en el equilibrio y la concentración de soluto en el equilibrio, como se muestra en la gráfica 10.

Gráfico 10. Isoterma de adsorción de Hg en cápsulas de borra de café a temperatura ambiente (16°C)



Fuente: elaboración propia

Finalmente, se observa el comportamiento ascendente el cual indica que la adsorción es favorable en las condiciones realizadas, la curva ascendente descrita indica una fuerte adsorción del metal y este proceso de adsorción sobre borra de café encapsulada tiende a ser lineal, corroborando los estudios que afirman que los iones metálicos poseen una gran afinidad por adsorbentes de café⁶⁵. Los parámetros de equilibrio calculados para las isotermas evaluadas se observan en la tabla 13.

Tabla 13. Parámetros de equilibrio de las isotermas evaluadas

Isoterma	Parámetro	Valor
Langmuir	Q_{max}	12,6742
	K_L	0,1473
	R^2	0,8546
	σ^2	0,1108
Freundlich	K_f	1,6346
	n	1,4120
	R^2	0,9959
	σ^2	0,0267

Fuente: elaboración propia

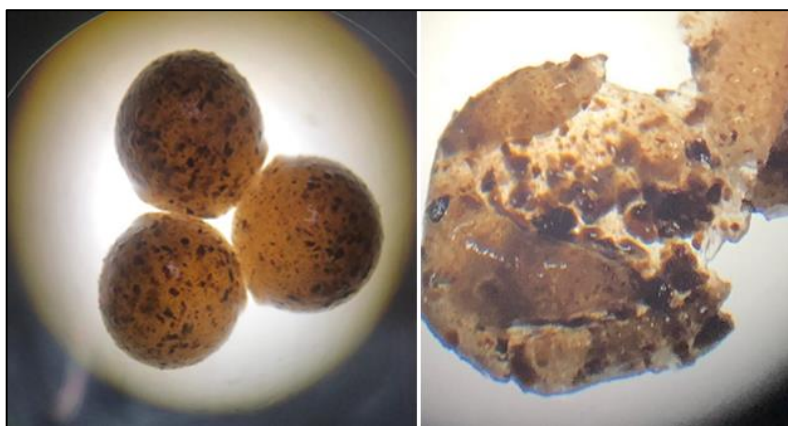
⁶⁵ UTOMO H.D., & HUNTES K., Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste water. E-Journal of surface science and nanotechnology. 2006.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

Para obtener una imagen clara de las características del adsorbente es necesario hacer una caracterización del mismo, para ello se ubicó el adsorbente en un estereoscopio con el cual se obtiene una imagen clara de la superficie del mismo, así mismo, el adsorbente fue llevado a un equipo de SEM para un análisis morfológico el cual permite ver la porosidad del mismo y hacer un mapeo de los compuestos que están presentes en el adsorbente, este análisis se hizo antes y después de la adsorción de mercurio.

Con el fin de analizar la superficie del adsorbente y la distribución de la borra de café en el interior de las perlas, se tomó una imagen de la superficie del adsorbente usando un estereoscopio, a partir de las perlas fabricadas con el tamaño de partícula del café obtenido en la curva de distribución de tamaño del capítulo anterior, con el fin de verificar la uniformidad de la distribución de café en las perlas, como se observa en la imagen 20.

Imagen 20. Imagen de las perlas en estereoscopio



Fuente: elaboración propia

De lo anterior se puede afirmar que las partículas con un diámetro superior o igual a $250\ \mu\text{m}$ aseguran mayor uniformidad en el interior de las perlas, lo cual favorece la selección de este tamaño de partícula para el proceso a evaluar, ya que asegura una superficie de contacto con el adsorbente en toda la longitud de la perla.

Adicionalmente, se obtuvo imágenes con un microscopio electrónico de barrido con el equipo FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss propiedad de la facultad de ingeniería de la PUJ (ver imagen 21), este equipo arroja imágenes de la morfología y textura de una muestra sólida a partir de la interacción entre el haz de electrones que emite y

la materia de dicha muestra, permitiendo observar las texturas y la superficie 3D del material⁶⁶.

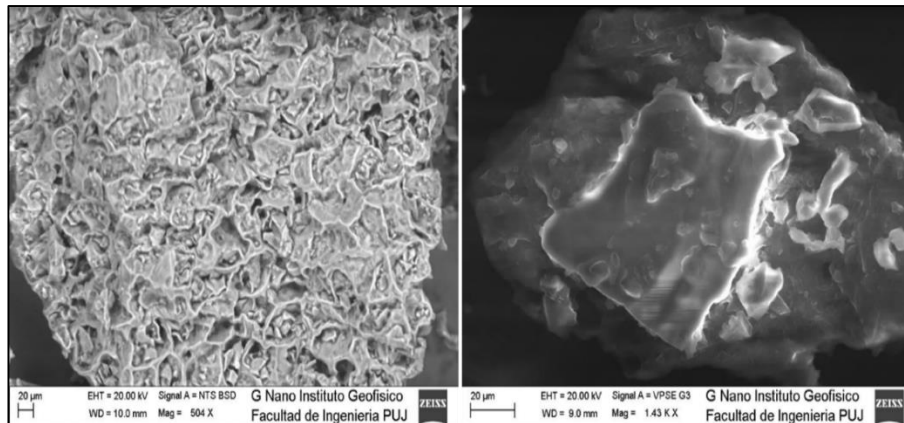
Imagen 21. FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss



Fuente: ZEISS, Carl, Imaging & microscopy [en línea]: <https://www.imaging-git.com/products/electron-and-ion-microscopy/carl-zeiss-reveals-high-definition-fe-sem-sigma-hd> [citado el 18 de abril de 2019]

Para analizar la superficie del adsorbente se llevó a SEM una muestra del café con el cual se elaboraron las perlas seleccionadas del diseño experimental antes de la adsorción y una muestra posterior a la adsorción, los resultados obtenidos se observan en la imagen 22.

Imagen 22. Resultado de SEM antes y después de la adsorción



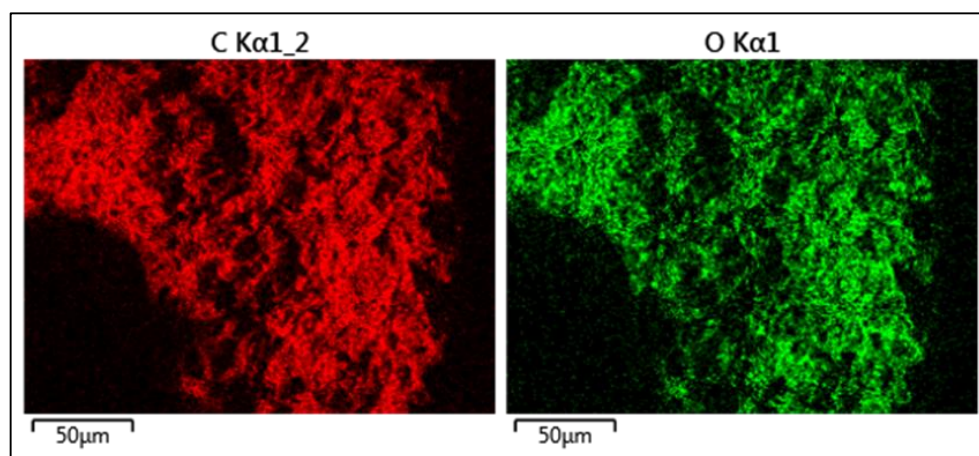
Fuente: FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss

⁶⁶ ZEISS, Scanning Electron Microscopes (SEM). [en línea]: <https://www.zeiss.com/microscopy/us/products/scanning-electron-microscopes.html>. [citado el 18 de abril de 2019]

Estas imágenes revelan que la borra de café presenta una superficie homogénea con un número significativo de poros, también se identifica una diferencia morfológica en la superficie del material posterior a la adsorción, apreciando que esta se volvió más lisa, lo cual corrobora la presencia del Hg adsorbido en la superficie del material y ocupando los poros de este.

El equipo de SEM posee un detector de energía dispersa (EDX) el cual detecta los rayos x generados, permitiendo hacer un mapping del adsorbente el cual proporciona información de la composición química aparente antes y después de la adsorción, esta técnica es altamente usada para la caracterización de sólidos debido a que realiza un análisis espectrográfico de la distribución de compuestos en la muestra, dicha distribución se observa en la imagen 23.

Imagen 23. Mapping del adsorbente por componente



Fuente: FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss

El análisis por EDS, utiliza los fotones de rayos x emitidos por el salto de electrones entre los orbitales los cuales se generan cuando el haz electrones choca contra la superficie del material, ya que la energía de estos fotones está relacionada con el peso atómico del elemento emisor, de modo que la energía emitida se puede asociar a un elemento de la tabla periódica y el número de fotones emitidos se puede asociar con la cantidad relativa de cada elemento⁶⁷, este análisis cuantitativo de la composición química del adsorbente en relación con el número de fotones emitido por elemento se observa en la tabla 14.

⁶⁷ SCAI. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (EDXS), Conceptos básicos. Servicio de microscopía electrónica. Universidad de Málaga. España

Tabla 14. Resultados de SEM de la composición aparente antes y después de la adsorción

Elemento	%Peso	
	Antes	Después
C	62,66	71,39
O	36,89	28,14
S	0,11	0,12
Ca	0,17	0,20
Hg	ND	0,17

Fuente: FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss

Lo anterior, permite confirmar que la composición del adsorbente consta principalmente de C y O corroborando la información proporcionada en el segundo capítulo donde se compara este material con el carbón activado debido a su composición; adicionalmente, confirma la presencia de Hg en la superficie del café, posterior a la adsorción y la ausencia de este antes de dicho proceso.

En conclusión, el proceso de adsorción evaluado se ajusta al modelo de Freundlich indicando que la adsorción se realiza en multicapa sin límite de adsorción, con una afinidad y energía diferente para cada sitio activo y una constante de adsorción de 1,4120 L/ μ g que indica una favorabilidad en la adsorción de Hg en las capsulas de borra de café; lo anterior puede confirmarse mediante la caracterización de textura y composición realizada en el microscopio electrónico de barrido el cual mostró la ausencia del metal en el material antes de la adsorción y la presencia de este posterior a la adsorción, demostrando también que el material está compuesto principalmente de C y O, haciendo del café un adsorbente comparable con el carbón activado en cuanto a su composición.

5. COMPORTAMIENTO CINÉTICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN EVALUADO

La determinación del comportamiento del proceso de adsorción es descrita mediante modelos cinéticos experimentales, es por esto que este capítulo tiene como objetivo establecer el comportamiento cinético del proceso de adsorción evaluado.

La cinética de adsorción es un factor importante para el control del proceso, el cual permite determinar la velocidad y el comportamiento del mismo, los modelos cinéticos experimentales facilitan la determinación de la cinética ya que este mecanismo resulta ser bastante complejo debido a que tiene en cuenta la transferencia de masa entre la fase líquida y la superficie sólida del adsorbente y la difusión entre los poros del mismo. Para describir lo mencionado anteriormente, se tomaron los modelos cinéticos experimentales de pseudo primer orden y pseudo segundo orden que parten de suposiciones en cuanto a la velocidad y el equilibrio de adsorción, con el fin de determinar el mejor ajuste cinético y describir el comportamiento de dicho proceso.

5.1 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

Para identificar el comportamiento cinético se analizaron los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden los cuales describen un comportamiento lineal hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción que en este caso fue alcanzado pasados 90 min, es por eso que se llevó al equilibrio el experimento seleccionado en el diseño con un total de 150 min de adsorción, verificando cada 15 min la concentración de mercurio en la solución.

El modelo de pseudo primer orden sigue el comportamiento descrito por la ecuación 29, el cual asume que es un proceso reversible y que a lo largo de toda la reacción los iones de soluto tienen una energía suficiente para adsorberse en algún sitio activo del adsorbente superando la barrera cinética⁶⁸. Esta ecuación de velocidad fue determinada para describir la adsorción de compuestos disueltos en fase líquida sobre sólidos compuestos y se basa en la capa de adsorción, recibe el nombre de “pseudo primer orden” para diferenciarla de la ecuación cinética basada en la concentración del soluto⁶⁹.

⁶⁸ JAFARI S.A., & CHERAGHI S., Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous vibrio parahaemolyticus. Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014

⁶⁹ ROSIQUE H. Marta. Bioadsorción de cadmio por biomasa de opuntia. Universidad Politécnica de Cartagena. Departamento de Ingeniería. UPTC. Cartagena. 2013. Pág 53

Ecuación 29. Modelo de pseudo primer orden

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 * (q_e - q_t)$$

Fuente: Pastrana et al., 2017.

Donde q_e corresponde a la carga de soluto en el equilibrio y q_t la carga de soluto en el tiempo t [$\mu\text{g/g}$], k_1 es la constante de velocidad de adsorción de primer orden [$\mu\text{g/g}\cdot\text{min}$], la ecuación 23 corresponde a la forma integrada de la ecuación de este modelo.

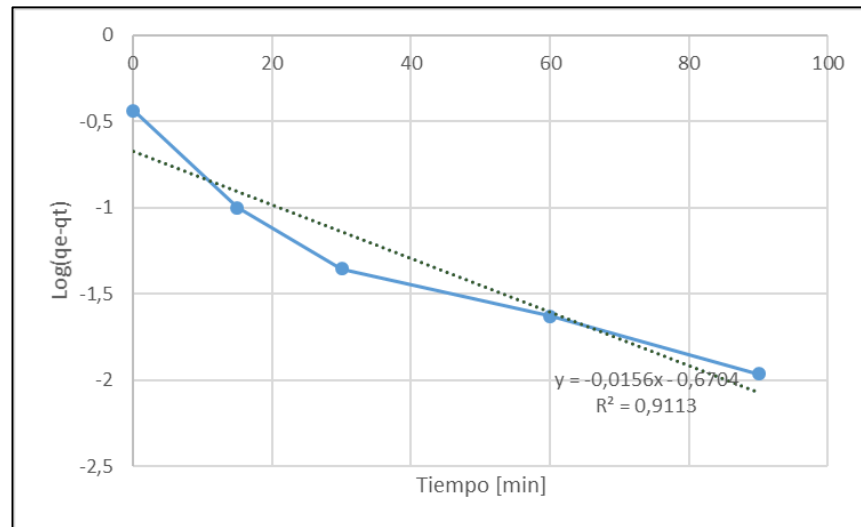
Ecuación 30. Ecuación integrada de pseudo primer orden

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - k_1 t$$

Fuente: Pastrana et al., 2017.

La gráfica 11 representa el comportamiento de la adsorción de Hg en 0,015g/L de borra de café encapsulada, ajustado al modelo de pseudo primer orden.

Gráfico 11. Cinética de pseudo primer orden



Fuente: elaboración propia

Arrojando un coeficiente de correlación de 0,9113, lo cual indica que el modelo de adsorción evaluado no se ajusta debido a que la adsorción no corresponde a un ion de Hg de por cada sitio activo, como es supuesto.

Para el modelo de pseudo segundo orden, se tuvo en cuenta el resultado obtenido en la adsorción pasados 150 min, pero se ajustó a la ecuación 31 que describe el supuesto de que la adsorción es química en la monocapa y que la velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de los sitios activos. Este modelo fue propuesto tras el estudio de la cinética de adsorción de metales por Ho

y Mackay (1999), al igual que el caso del anterior modelo, corresponde a una ecuación cinética basada en la capacidad de adsorción (Rosique, 2013).

Ecuación 31. Modelo de pseudo segundo orden

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Fuente: Pastrana et al., 2017

Donde k_2 corresponde a la constante cinética de segundo orden, la ecuación 32 corresponde a la integración de la ecuación 31, manteniendo constantes las condiciones descritas de forma lineal.

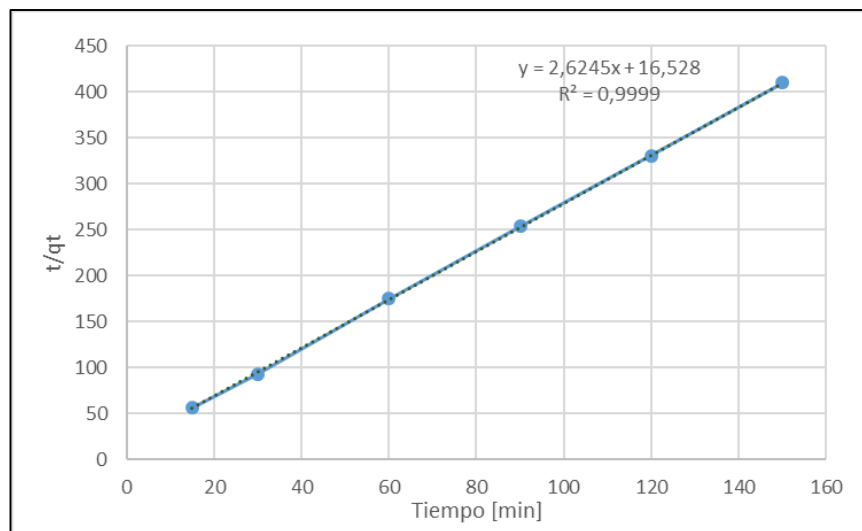
Ecuación 32. Integral del modelo de pseudo segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Fuente: Pastrana et al., 2017

La gráfica 12 representa el comportamiento de la adsorción de Hg en 0,015g/L de borra de café encapsulada, ajustado al modelo de pseudo primer orden.

Gráfico 12. Cinética de pseudo segundo orden



Fuente: elaboración propia

Como se observa, el coeficiente de correlación R^2 para el ajuste al modelo de pseudo segundo orden es de 0,9999, indicando que la adsorción de Hg en capsulas de borra de café se ajusta a este modelo, de modo que la adsorción se debe a quimisorción a través de los grupos funcionales de la borra de café en la monocapa, es decir, los iones de Hg se adhieren a la superficie del adsorbente mediante enlaces químicos covalentes; tal como se observa en la cinética de adsorción de

mercurio (II) en residuos de café molido, donde se reporta una constante cinética de adsorción de segundo orden de 0,052 mg/g*min⁷⁰. Conforme a lo anterior, debido a que con la isoterma de Freundlich se determinó que la adsorción se realiza en multicapa, este estudio permite confirmar que la monocapa realiza quimisorción y las demás capas realizan fisorción, siendo la primera más rápida debido a los enlaces químicos que en ella ocurren.

La determinación de la constante cinética de adsorción y la carga en el equilibrio calculada se determinó teniendo en cuenta la ecuación 33 que al ser sustituida en la ecuación 32 permite despejar dichas variables.

Ecuación 33. Cinética de pseudo segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = 16,5280 + 2,6245t$$

Fuente: Elaboración propia

Reemplazando los términos se halló k_2 y q_e , así:

Ecuación 34. Carga en el equilibrio

$$\frac{1}{q_e} = 2,6245 \text{ entonces, } q_e = \frac{1}{2,6245} = 0,3810 \mu\text{g/g}$$

Ecuación 35. Constante cinética de pseudo segundo orden

$$\frac{1}{k_2 q_e^2} = 16,5280 \text{ entonces, } k_2 = \frac{1}{16,5280 * 0,3810^2} = 0,4167 \frac{\mu\text{g}}{\text{g} * \text{min}}$$

Con los datos obtenidos anteriormente, es posible corroborar el ajuste al modelo cinético de pseudo segundo orden ya que la carga en el equilibrio calculada (0,3810 μg/g) es muy cercana a la carga en el equilibrio experimental (0,3656 μg/g). Por otra parte, debido al resultado obtenido de la constante cinética de adsorción, se define que la velocidad adsorción de Hg en borra de café es eficiente en las primeras etapas del proceso y que esta disminuye a medida que se alcanza el equilibrio; estos resultados son comparables con la adsorción de Hg²⁺ en bacterias tanto vivas como muertas⁷¹, obteniendo como resultado una adsorción que se ajusta a la cinética de pseudo segundo orden pero con una velocidad de adsorción superior en bacterias vivas que en muertas debido al valor de k_2 (1,182 y 0,2200 μg/g*min, respectivamente)⁷².

⁷⁰ PASTRANA M. et al, op.cit, p.90

⁷¹ MUKKATA Kanokwan., KANTACHOTE Duangporn., Wittayaweerasak Banjong., Megharaj Mallavarapu., Naidu Ravi., The potential of mercury resistant purple nonsulfur bacteria as effective biosorbents to remove mercury from contaminated areas. Biocatalysis and agricultural biotechnology. Elsevier. Australia. 2019

⁷² Ibit, p.30

Partiendo de los resultados obtenidos, se definieron algunos parámetros termodinámicos, para corroborar la factibilidad y espontaneidad del proceso, tales como el cambio de energía libre de Gibbs, cambio de entalpía y entropía que son calculados con el cambio de la constante de equilibrio con la temperatura absoluta, el equilibrio alcanzado se representa con la constante aparente de equilibrio $K_c'^{73}$, definida por la siguiente ecuación:

Ecuación 36. Constante aparente de equilibrio

$$K_c' = \frac{q_{ad,e}}{C_e} = \frac{0,3656 \mu g/g}{3,5262 \mu g/L} = 0,1037 L/g$$

Extrapolando las concentraciones a cero, la constante aparente de equilibrio se tomará como una constante estándar de equilibrio, que puede ser calculada con la isoterma de Langmuir como:

Ecuación 37. Constante estándar de equilibrio

$$K_c^0 = q_{max}K_L = 12,6742 \frac{\mu g}{g} * 0,1473 \frac{L}{\mu g} = 1,8669 L/g$$

Teniendo la constante estándar de equilibrio es posible calcular la energía libre de adsorción a la temperatura de adsorción (temperatura ambiente @16°C), el cual indica la espontaneidad del proceso, donde valores negativos representan favorabilidad y la variación de este con respecto a la temperatura es representada con una recta pendiente en función del cambio de la entalpía y la entropía, dicha energía se calculó siguiendo la ecuación de la energía libre de Gibbs, así:

Ecuación 38. Energía libre de adsorción

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c^0 = -8,314 \frac{J}{mol K} * 289,15 K * \ln 1,8669 = -1547,49 J/mol$$

Con forme a lo anterior, ya que la energía libre de adsorción tiene un valor negativo, es posible confirmar que existe favorabilidad en la adsorción de Hg sobre las capsulas de borra de café, así mismo, al graficar la variación de la energía libre es posible expresarse en función del cambio de entropía y entalpía, a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 39. Ecuación linealizada de la energía libre

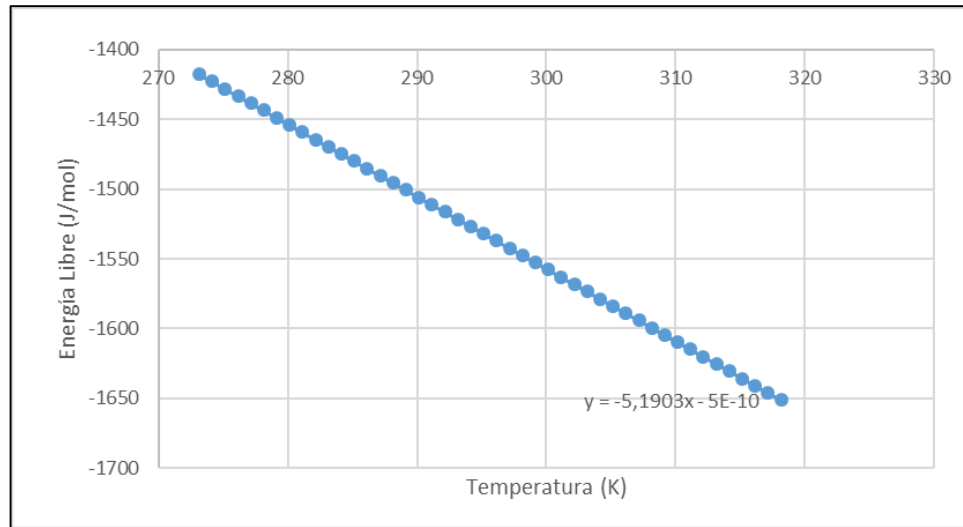
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Fuente: Figueroa *et al.*, 2014

⁷³ FIGUEROA *et al.*, op. cit, p.10

La gráfica corresponde al cambio de energía libre de adsorción en función de la temperatura

Gráfico 13. Cambio de la energía libre de adsorción



Fuente: elaboración propia

Obteniendo así la ecuación linealizada de la energía libre del caso de estudio

Ecuación 40. Energía libre linealizada

$$\Delta G^0 = -5x10^{-10} + 5,1903x$$

Despejando se obtiene que ΔH^0 es igual a $-5x10^{-10}$ J/mol y ΔS^0 es igual a $-5,1903$ J/mol, los valores negativos de ΔH^0 indican que el proceso es exotérmico, favorable a bajas temperatura y los valores negativos de ΔS^0 indican la disminución de la aleatoriedad de difusión intraparticulada en la superficie del adsorbente⁷⁴.

Adicionalmente, se realizó un estudio de la difusión intraparticulada del modelo de adsorción evaluado, el cual se observa en la gráfica 13, el cual permite definir la difusión de las partículas de Hg en el adsorbente, partiendo de la premisa de que durante la adsorción hay transporte de especies entre el adsorbato y los poros del adsorbente, donde la cantidad de soluto adsorbido varía proporcionalmente al tiempo de retención, la expresión que lo define asume tiempos cortos de retención por especie adsorbida, siendo este el tiempo de vida media ($t^{1/2}$), suele expresarse con la siguiente ecuación⁷⁵.

⁷⁴ ZÜMRIYE Aksu, AYSE I. Tatli, ÖZLEM Tunc. A comparative adsorption/biosorption study of acid blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetics parameters. Department of chemical engineering. Hacettepe University. Turkey. 2017.

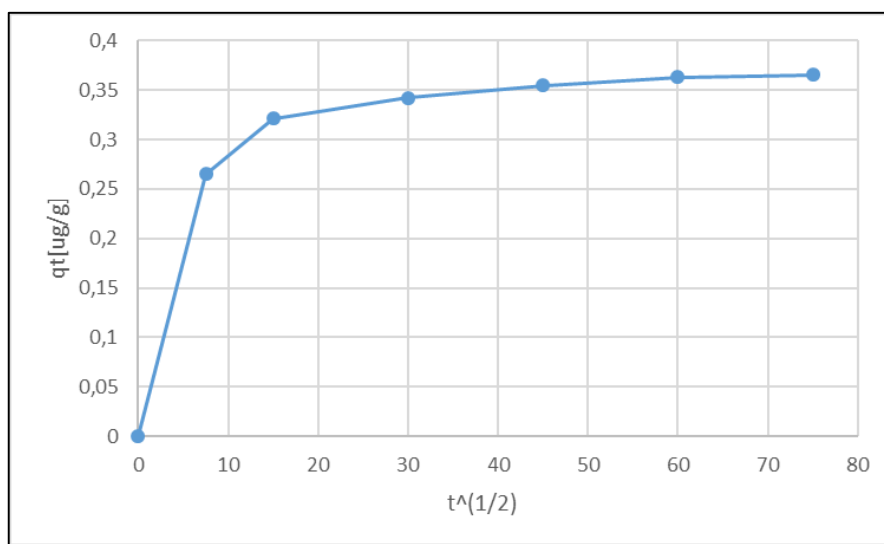
⁷⁵ PASTRANA M. et al, op. cit, p.87

Ecuación 41. Difusión intraparticulada

$$q_t = k_d t^{1/2} + c$$

Donde k_d corresponde al coeficiente de difusión ($\mu\text{g/g}\cdot\text{min}^{1/2}$), c a la constante de difusión intraparticulada ($\mu\text{g/g}$) y q_t es la cantidad de Hg adsorbido en un tiempo t .

Gráfico 14. Difusión intraparticulada



Fuente: elaboración propia

Con lo anterior, se puede evidenciar que la adsorción se lleva a cabo en dos etapas principales, el inicio de la adsorción en el cual la transferencia de masa se lleva a cabo difundiendo los iones de Hg a mayor velocidad y en la segunda etapa en la que la difusión intraparticulada alcanza el equilibrio, la velocidad de transporte de los iones fue más lenta que en la superficie de los sitios activos. Resultado que puede ser comparable con el obtenido en las isotermas de adsorción, que por el ajuste al modelo de Freundlich demostró favorabilidad en la adsorción de Hg en la superficie del adsorbente y proporcionó la información de que la adsorción se llevaba a cabo en multicapas ocupando primero los sitios de mayor afinidad.

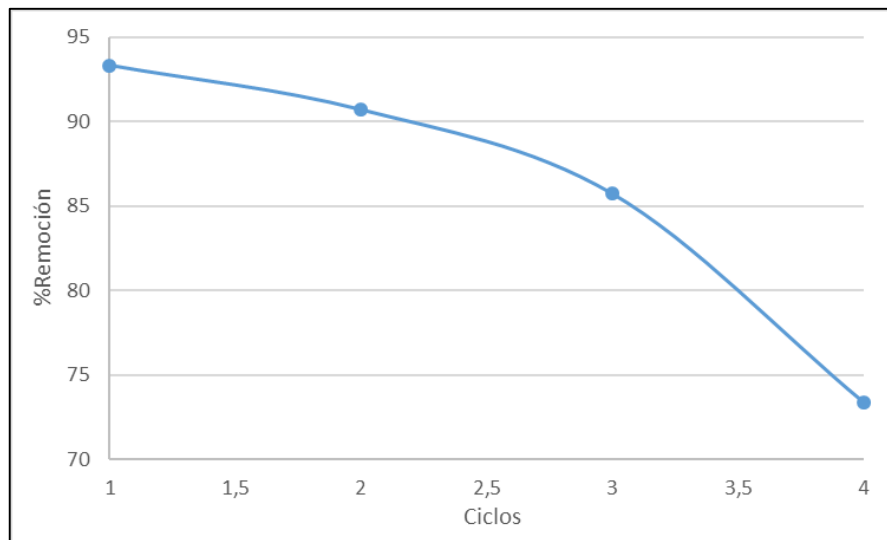
5.2 ESTUDIO DE LOS CICLOS DE VIDA ÚTIL DEL ADSORBENTE SIN DESORCIÓN

Con el fin de determinar los ciclos que soporta el adsorbente sin requerir desorción, se evaluó la vida útil del mismo, sometiendo a adsorción las perlas recicladas de la matriz resultante del diseño experimental, una vez terminado el primer ciclo de adsorción, las perlas fueron lavadas y sumergidas nuevamente en una solución de CaCl_2 al 2% con el fin de que las perlas mantuvieran su estructura ya que la capsula podría debilitarse, así como se reporta en la estabilidad e intercambio de iones

calcio en geles de alginato⁷⁶, las perlas fueron depositadas en 200 mL de solución de Hg prepara a 50 ppb para iniciar el proceso de adsorción con una agitación constante de 300 rpm y durante 120 minutos, procedimiento que se repitió para todos los ciclos evaluados (González et al., 2009).

Pasado el tiempo de adsorción se midió la concentración final de Hg en la solución con ayuda del equipo DMA 80 y se procedió a lavar las perlas y prepararlas para el siguiente ciclo de adsorción, esto se repitió hasta observar que la adsorción no superaba el 75% de remoción de Hg y no cumplía con el rango permitido de Hg en la resolución 0631 del 2015, como se observa en la gráfica 14. Los datos correspondientes a la concentración final de Hg para cada ciclo se encuentran en el anexo K.

Gráfico 15. Ciclos de vida útil del adsorbente sin desorción



Fuente: elaboración propia

Como se observa, las capsulas alcanzan 4 ciclos con un porcentaje de remoción de Hg del 73,39%, resultado que es favorable para el estudio teniendo en cuenta que el material no se ha sometido a desorción y que la adsorción se está llevando a cabo mediante fisisorción en las multicapas y que esta tiende a ser más lenta como se indicó en el estudio de la transferencia de masa de la matriz propuesta; adicionalmente, ya que la adsorción hace parte de las primeras etapas en un tratamiento de aguas residuales este porcentaje de remoción resulta ser adecuado debido a que puede alcanzar a cumplir los estándares de calidad con los tratamientos posteriores. El número de ciclos de vida útil podría aumentar evaluando

⁷⁶ GONZÁLEZ A. Gisley et al, op. cit, p.20

la adsorción en un sistema de reactores batch en serie, propuesta que se recomienda llevar a cabo en futuras investigaciones.

En conclusión, el modelo de adsorción se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden con una constante cinética de $0,4167 \mu\text{g/g}^*\text{min}$ que indica la eficiencia del adsorbente a lo largo del proceso de adsorción, teniendo en cuenta que la transferencia de masa ocurre a mayor velocidad en la monocapa que esta se da por quimisorción mientras que en las multicapas disminuye debido a que la difusión de las partículas se da por fisorción, alcanzando un valor óptimo de remoción pasados 4 ciclos de adsorción sin someter las capsulas a un proceso de desorción.

6. CONCLUSIONES

- De acuerdo con los objetivos planteados y la problemática social presentada, se puede concluir que, a partir de los experimentos preliminares realizados, la borra de café es un biomaterial con alta capacidad de adsorción, pero debido a su tamaño de partícula dificulta el proceso de remoción de este material después de un proceso de adsorción, siendo la encapsulación en alginato de sodio la mejor alternativa para su contención ya que favorece la adsorción del contaminante de interés sin afectar sus propiedades, permitiendo el aumento del área de contacto del adsorbente y la permeación de la solución en las capsulas, facilitando la separación del adsorbente de la matriz de adsorción una vez terminado dicho proceso y disminuyendo la carga contaminante en la solución, exhibiendo una capacidad de remoción de mercurio de un 94% para una concentración de 3 ppm en solución acuosa.
- Teniendo en cuenta las características del agua proveniente del Rio Boque que abastece de agua a la comunidad de Monterrey- Simití en el sur de Bolívar, se establecieron los parámetros para la adsorción partiendo de una solución patrón de mercurio de 50 ppb y un tamaño de partícula de borra de café de 250 μm y se realizó el diseño experimental con el cual se pudo concluir que el modelo de remoción de Hg de una matriz acuosa con capsulas de borra de café varía en función de la concentración de alginato de sodio en las perlas y de la concentración del adsorbente en la matriz de adsorción, esto debido a que, al aumentar la concentración de alginato, la membrana que contiene al café será más gruesa y esto disminuirá la superficie de contacto entre el adsorbente y el adsorbato, definiendo así que el cruce de factores cuyo valor de porcentaje de remoción fue más favorable para el estudio es una preparación de una solución de 1% de alginato de sodio con 3g de café para la adsorción.
- Adicionalmente, el proceso de adsorción evaluado se ajusta al modelo de Freundlich indicando que la adsorción se realiza en multicapa sin límite de adsorción, con una afinidad y energía diferente para cada sitio activo y una constante de adsorción de 1,4120 que indica una favorabilidad en la adsorción de mercurio en las capsulas de borra de café; lo anterior puede confirmarse mediante la caracterización de textura y composición realizada en el microscopio electrónico de barrido el cual mostró la ausencia del metal en el material antes de la adsorción y la presencia de este posterior a la adsorción, demostrando también que el material está compuesto principalmente de C y O, haciendo del café un material comparable con el carbón activado en cuanto a su composición y su capacidad de adsorción.
- Con forme a lo anterior, se realizó el estudio cinético con el cual se identificó que el modelo de adsorción evaluado se ajusta a una cinética de pseudo segundo orden con una constante cinética de 0,4167 que indica la eficiencia del adsorbente a lo largo del proceso de adsorción, teniendo en cuenta que la transferencia de masa ocurre a mayor velocidad en la monocapa ya que esta se

da por quimisorción mientras que en las multicapas disminuye debido a que la difusión de las partículas se da por fisorción, alcanzando un valor óptimo de remoción pasados 4 ciclos de adsorción sin someter las capsulas a un proceso de desorción.

7. RECOMENDACIONES

- Para profundizar en el estudio de la capacidad de adsorción de las capsulas de borra de café en alginato de sodio se recomienda evaluar la desorción del contaminante en el adsorbente y los ciclos de vida útil de este posterior a los procesos de desorción. Así mismo, se recomienda evaluar la disposición del adsorbente una vez terminada la vida útil del mismo.
- Con el fin de determinar su posible aplicación en un tratamiento de aguas residuales, para futuras investigaciones también se recomienda evaluar el escalamiento del modelo de adsorción de contaminantes en cápsulas de borra de café y el posible aumento del número de ciclos de vida útil evaluando la adsorción en un sistema de reactores batch en serie.
- Adicionalmente, se recomienda la evaluación de la adsorción de Hg con otros residuos del café, así como la evaluación de otros métodos de inmovilización del adsorbente, realizando un análisis cuantitativo en el pretratamiento de la materia prima, con respecto a las unidades de color del remanente.

BIBLIOGRAFÍA

- ABINASHI Sigdel, WOOSIK jung, BOOKI Min, MINSUM Lee, UIKYU Choi, TIMMES Thomas, SUN-JON Kim, KANG Chag-Ung, KUMAR Raul, JEON Byong-Hun, Concurrent removal of cadmium and benzene from aqueous solution by powdered activated carbon impregnated alginate beads, Elsevier, Catena, 2017.
- ACOSTA N., COY B., Bourdón G., & CUERVO L., Electrocoagulation as an efficient treatment for the removal of heavy metals from wastewater. Universidad Militar Nueva Granada. Colombia, 2013.
- ANGARITA D. Fernando A., Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III). Universidad Libre, facultad de Ingeniería Ambiental. 2013
- ASSIA Benhouria, Md. AZHARUL Islam, ZAGHOUANE Boudiaf, Boutahala M., HAMEED B.H., Calcium alginate -bentonite- activated carbon composite beads as highly affective adsorbent for methylene blue, Elsevier, Chemical Engineering Journal, 2015.
- BOLÍVAR G., Cloruro de calcio (CaCl_2): Estructura, Usos y Propiedades. LIFEDER. 2018
- BOLIVAR Gabriel., Cristal violeta: características, como se obtiene y usos. Lifeder.com. 2018.
- CARBALLO S, Luis M. Introducción a la catálisis heterogénea. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería Química. 2002
- CORANTIOQUIA. Manual de producción y consumo sostenible. Gestión del recurso hídrico. Sector Cafetero. Federación Nacional de Cafeteros. 2016
- D.C Tatiana. Esferificación, la técnica que inició la gastronomía molecular. Marzo, 2015.
- DOW. Problemas de operación en sistemas de intercambio iónico. Gamma química de Venezuela S.A. 2009.
- ECHARRI PRIM Luis, Ciencias de la tierra y el medio ambiente. Libro electrónico, Ed Teide. 1998. Cap 11. [En línea]: <http://www.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/00General/Principal.html> [citado el 10 de octubre de 2018]
- EDATHIL A. Anjali, PAL Priyabrata, BANAT Fawzi, Alginate clay hybrid composite adsorbents for the reclamation of industrial lean methyldiethanolamine solution, Elsevier, Department of chemical engineering, Khalifa University of Science and Technology, Abu Dhabi, 2018.

- FIGUEROA D., MORENO A., HOMAZA A., Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de rojo 40 sobre tuza de maíz. Revistas Ingenierías Universidad de Medellín, diciembre de 2014.
- FUNDACIÓN JUAN N. CORPAS. Laboratorio 7. Observación de bacterias teñidas utilizando tinción de gram. Facultad de humanidades. 2016
- GARCÍA P. Edison D. Remoción de mercurio en agua residual minera por la técnica de electrocoagulación. Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. 2014
- GARZÓN JM, RODRÍGUEZ JP. Gestión ambiental de aguas residuales industriales con mercurio proveniente de la minería aurífera a nivel mundial: Estado del arte. Universidad y salud. 2014
- GIL Miriam J., SOTO Adriana M., Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción + limpia. Colombia, Julio, 2013.
- GONZÁLEZ A. Gisleym. Estabilidad e intercambio de iones calcio en geles de alginato. Reporte de residencia profesional, Departamento de Ingeniería química y bioquímica. Instituto tecnológico de Durango. 2009
- GONZÁLEZ G., Estabilidad de intercambio de iones de calcio en geles de alginato. Instituto tecnológico de Durango. Durango. 2009
- HASSAN A.F, ABDEL MOHSEM A.M, FOU DA M.G. Moustafa, Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption, Elsevier, Carbohydrate polimers, 2014.
- INTERAPA. Sistema de tratamiento de aguas residuales. Folleto. México
- INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 135p.
- JAFARI S.A., & CHERAGHI S., Mercury removal from aqueous solution by dried biomass of indigenous vibrio parahaemolyticus. Kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. International Biodeterioration & Biodegradation. 2014
- J. M. SMITH. Ingeniería de la cinética química, CECSA. Décima tercera reimpresión, México. 2001. Capítulo 7, 8 y 9.
- JUAN VALDEZ CAFÉ. Fruto de la estrategia de innovación, creación de valor y sostenibilidad. Sala de prensa. 2015
- KYUNG-WON Jung,BRIAN HYUN Choi, HWANG Min-Jin, JEONGTae-Un, AHN Kyu-Hong, Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee

- grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue, Elsevier, Bioresource Technology, 2016.
- LAZO José C., NAVARRO Abel E., SUN-KUO María R., LLANO Bertha P., Síntesis y caracterización de las arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes de fenol. Rev Soc Quím. Perú. 2008.
- LIZARAZO J., ORJUELA M., Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. Universidad Nacional, Facultad de medicina, Especialización en Salud Pública. Bogotá. 2013.
- LOZANO G. Rolando, El negocio del café se lo disputan cuatro grandes cadenas. EL TIEMPO. 2016.
- MALVERN PANALYTICAL A SPECTRIS COMPANY. Mastersizer 3000. [En línea]: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/mastersizer-range>
- METCALF & EDDY. Wastewater Engineering, Treatment, disposal Reuse. 4th edition. McGraw Hill, New York. 2003.
- MINAMBIENTE. Estudio Nacional del Agua ENA 2014. Gobierno de Colombia.
- MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. diagnóstico nacional de salud ambiental. República de Colombia. Diciembre 2012.
- MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO, Tratamiento de aguas residuales. Dirección de agua potable y saneamiento básico. Bogotá, 2000.
- MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 0631. 2015.
- MILESTONE, DMA 80 evo. Milestone Helping Chemists. 2018
- MORENO M., Astrid R., Estudio de diferentes bioadsorbentes como posibles retenedores de fosfatos en aguas. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2013.
- MUKKATA Kanokwan., KANTACHOTE Duangporn., WITTAYAWEERASAK Banjong., MEGHARAJ Mallavarapu., NAIDU Ravi., The potential of mercury resistant purple nonsulfur bacteria as effective biosorbents to remove mercury from contaminated areas. Biocatalysis and agricultural biotechnology. Elsevier. Australia. 2019
- NASRULLAH Asma, BHAT A.H., ABDUL Naeem, HASNAIN I. Mohamed, DANISH Mohamed, High surface area mesoporous activated carbon- alginate beads for

- efficient removal of methylene blue, Elsevier, International Journal of Biological Macromolecules, 2018.
- NIKIFOROVA T., & KOZLOV V., Regularities of the effects of the nature of polysaccharide materials on distribution of heavy metal ions in a heterophase biosorbent-water solution system. Protection of metals and physical chemistry of surfaces. 2016.
- OROPEZA BURELO V. M. 2004. Parque Reserva, Península del Carrizal. Tesis Licenciatura. Arquitectura. Departamento de Arquitectura, Escuela de Artes y Humanidades, Universidad de las Américas Puebla. Enero. 2004. Capítulo 4
- ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS, Agua [En línea]: <https://www.un.org/es/sections/issues-depth/water/index.html>, [citado el 10 de octubre de 2018]
- PASTRANA M. Jhonny M., MORA A. Nubia M, Evaluación de la capacidad de adsorción del residuo de café molido en la remoción de mercurio en matrices acuosas. Universidad de Nariño, Facultad de ciencias exactas y naturales. 2017
- PEÑA, E.D.G., NEGRETE, J.L.M., HERNÁNDEZ, J.J.P., & SÁNCHEZ, J.G., Remoción de mercurio en agua residual por la tecnología de electrocoagulación.
- PNUMA. Evaluación Mundial sobre el Mercurio. Programa de las Naciones Unidas Para el Medio Ambiente, Programa interorganismos para la gestión racional de las sustancias químicas. Ginebra, 2002.
- POULIN J., GIBB H., Mercurio: Evaluación de la carga de morbilidad ambiental a nivel nacional y local. Organización Mundial de la Salud. Ginebra, 2008.
- RAMOS R., Jaidith M., Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra de café. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, 2010.
- RODRIGUEZ, Nelson. y ZAMBRANO, Diego. Subproductos del café: Fuente de energía renovable. En: CENICAFÉ, Avances técnicos.
- ROSIQUE H., Marta. Bioadsorción de cadmio por biomasa de opuntia. Universidad Politécnica de Cartagena. Departamento de Ingeniería. UPTC. Cartagena. 2013.
- SÁNCHEZ J. Cameselle C. Biosorción de mercurio usando materiales sólidos residuales como adsorbentes. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Vigo. España. 2016
- SANTO D. Andréia G., COSTA Ezequiel, COSTA Hermes, A study of sodium alginate and calcium chloride interaction through films for intervertebral disc regeneration uses. Congresso Brasileiro e Ciencia dos materiais. Brasil. 2014

- SCAI, Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (EDXS), Conceptos básicos. Servicio de microscopía electrónica. Universidad de Málaga. España
- SEMARNAT. Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento. Operación y mantenimiento de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. Comisión Nacional del Agua. México. Libro 46.
- SURCHI K.M.S. Agricultural wastes as low-cost adsorbents for pb removal: kinetics, equilibrium and thermodynamics. International Journal of Chemistry. 2011.
- SYAFIQAH Imla, YUSSOF H.W., Kinetics, Isotherm, and thermodynamic studies on the adsorption of mercury (II) Ion from aqueous solution using modified palm oil fuel ash. The 3rd international conference on green chemical engineering technology: Materials science. Malaysia. 2017.
- TORRES C. Roberto, VEGA Carmen A., ALAMO N. Luis, MORALES I. Daisy, ROMAN V. Feliz, Mina C. Nairmen, Removal of copper from water by adsorption with calcium-alginate/spent-coffee-grounds composite beads, MDPI Materiales, Universidad de Puerto Rico, 2019.
- UTOMO H.D., & HUNTES K., Adsorption of heavy metals by exhausted coffee grounds as a potential treatment method for waste water. E-Journal of surface science and nanotechnology. 2006.
- VALENCIA N. Manejo de residuos en la agroindustria cafetera. In Seminario Internacional Gestión Integral de residuos Sólidos y Peligrosos, Siglo XXI; pp. 1–10
- VIADES J., Adsorción de agua en alimentos. Isoterma de adsorción Guggenheim, Anderson y de Boer (GAB). Seminario de investigación: Fenómenos de superficie. Universidad Nacional Autónoma de México. 2008
- ZEISS, Scanning Electron Microscopes (SEM). [en línea]: <https://www.zeiss.com/microscopy/us/products/scanning-electron-microscopes.html>
- ZÜMRIYE Aksu, AYSE I. Tatli, ÖZLEM Tunc. A comparative adsorption/biosorption study of acid blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetics parameters. Department of chemical engineering. Hacettepe University. Turkey. 2017.

ANEXOS

ANEXO A.
RESOLUCIÓN 0631 DE 2015, ARTÍCULO 10

PARÁMETRO	UNIDADES	EXTRACCIÓN DE CARBÓN DE PIEDRA Y LIGNITO	EXTRACCIÓN DE MINERALES DE HIERRO	EXTRACCIÓN DE ORO Y OTROS METALES PRECIOSOS
Generales				
pH	Unidades de pH	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00	6,00 a 9,00
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	mg/L O ₂	150,00	150,00	150,00
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	mg/L O ₂	50,00	50,00	50,00
Sólidos Suspendidos Totales (SST)	mg/L	50,00	50,00	50,00
Sólidos Sedimentables (SSED)	mL/L	2,00	2,00	2,00
Grasas y Aceites	mg/L	10,00	10,00	10,00
Fenoles	mg/L	0,20	0,20	0,20
Parámetros para Análisis y Reporte				
Sustancias Activas al Azul de Metileno (SAAM)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Hidrocarburos				
Hidrocarburos Totales (HTP)	mg/L	10,00	10,00	10,00
Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP)		Análisis y Reporte		
BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno)		Análisis y Reporte		
Compuestos Orgánicos Halogenados Adsorbibles (AOX)		Análisis y Reporte		
Compuestos de Fósforo				
Ortofosfatos (P-PO ₄ ³⁻)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Fósforo Total (P)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Compuestos de Nitrógeno				
Nitratos (N-NO ₃ ⁻)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitritos (N-NO ₂ ⁻)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitrógeno Amoniacal (N-NH ₃)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Nitrógeno Total (N)	mg/L	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Iones				
Cianuro Total (CN ⁻)	mg/L	1,00	1,00	1,00
Cloruros (Cl ⁻)	mg/L	500,00	250,00	250,00
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	1.200,00	250,00	1.200,00
Sulfuros (S ²⁻)	mg/L	1,00	1,00	1,00
Metales y Metaloides				
Arsénico (As)	mg/L	0,10	0,10	0,10
Cadmio (Cd)	mg/L	0,05	0,05	0,05
Cinc (Zn)	mg/L	3,00	3,00	3,00
Cobre (Cu)	mg/L	1,00	1,00	1,00
Cromo (Cr)	mg/L	0,50	0,50	0,50
Hierro (Fe)	mg/L	2,00	2,00	2,00
Mercurio (Hg)	mg/L	0,002	0,002	0,002
Níquel (Ni)	mg/L	0,50	0,50	0,50
Plata (Ag)	mg/L			0,50
Plomo (Pb)	mg/L	0,20	0,20	0,20
Otros Parámetros para Análisis y Reporte				
Acidez Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Alcalinidad Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Cálctica	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Dureza Total	mg/L CaCO ₃	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte
Color Real (Medidas de absorbancia a las siguientes longitudes de onda: 436 nm, 525 nm y 620 nm)	m ⁻¹	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte	Análisis y Reporte

Fuente: MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE, resolución 0631 de 2015, artículo 10.

ANEXO B.
ADSORCIÓN DE HG EN 200 ML DE SOLUCIÓN DE 3 PPM DE HG

t(min)	[Hg] (ppm)	%R
0	3,7695	0,0000
15	2,9899	20,6818
30	1,0854	71,2057
60	0,0796	97,8894
90	0,0650	98,2756
120	0,0413	98,9044

Fuente: elaboración propia

ANEXO C.
CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Diámetro de partícula (µm)	Peso (g)	% en peso
-	436,7853	-
500	69,3467	15,8766
400	10,7546	2,4622
250	298,1289	68,2552
150	42,6547	9,7656
75	15,9004	3,6403

Fuente: elaboración propia

ANEXO D.
**RESULTADOS DE LA CURVA DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO REALIZADA EN
EL EQUIPO MASTERSIZER 3000**

Número de registro	Nombre de la muestra	Dx (10) (µm)	Dx (50) (µm)	Dx (90) (µm)
36	2019-C6	55,5	197	324
37	2019-C6	55,6	200	327
38	2019-C6	55,2	204	336
39	2019-C6	55,5	204	335
40	2019-C6	56,1	206	339
		55,6	202	332

Fuente: software del equipo Mastersizer 3000 de la PUJ

ANEXO E.
CONCENTRACIONES DE HG DEL DISEÑO EXPERIMENTAL Y EL DUPLICADO

[CaCl ₂]=2%	t (min)	Café (g)			Café (g) duplicado			
		1	2	3	1	2	3	
Alginato [%]	0	54,1565	54,2318	58,3706	54,1565	54,2318	58,3706	
	15	33,8199	20,5148	18,5624	30,1412	22,7816	21,6614	
	30	20,0127	12,3496	10,1564	17,7757	15,5950	13,5440	
	1	60	12,1572	9,9867	7,0426	11,1511	9,9074	9,093
		90	9,5998	7,6646	5,1564	8,4425	8,0988	6,4609
		120	7,9825	6,8081	3,8951	7,9945	7,4957	4,0123
	150	-	-	3,5262	-	-	3,9562	
	2	0	47,4731	51,5316	57,9183	47,4731	51,5316	57,9183
		15	33,4333	20,3013	18,9884	30,6517	29,4369	22,6456
		30	19,5293	13,1728	12,637	17,4544	15,3641	13,8801
		60	12,2025	9,9602	9,5424	12,0364	10,1484	10,7787
		90	9,3659	8,891	7,8878	9,8659	8,6853	7,4134
		120	8,0659	7,2823	6,1823	8,5976	7,5353	6,6751

Fuente: Elaboración propia

ANEXO F.
ANOVA, ANÁLISIS DE VARIANZA DE DOS FACTORES CON DOS MUESTRAS
POR GRUPO CON $\alpha=0,1$

RESUMEN	1g	.3g	Total
<i>1%</i>			
Cuenta		2	2
Suma	170,4985	186,5492	357,0477
Promedio	85,2492	93,2746	89,2619
Varianza	0,0002	0,0055	21,4708
<i>2%</i>			
Cuenta		2	2
Suma	164,8991	177,8008	342,6999
Promedio	82,4495	88,9004	85,6750
Varianza	0,6272	0,3620	14,2009
<i>Total</i>			
Cuenta		4	4
Suma	335,3975	364,3500	
Promedio	83,8494	91,0875	
Varianza	2,8219	6,5004	

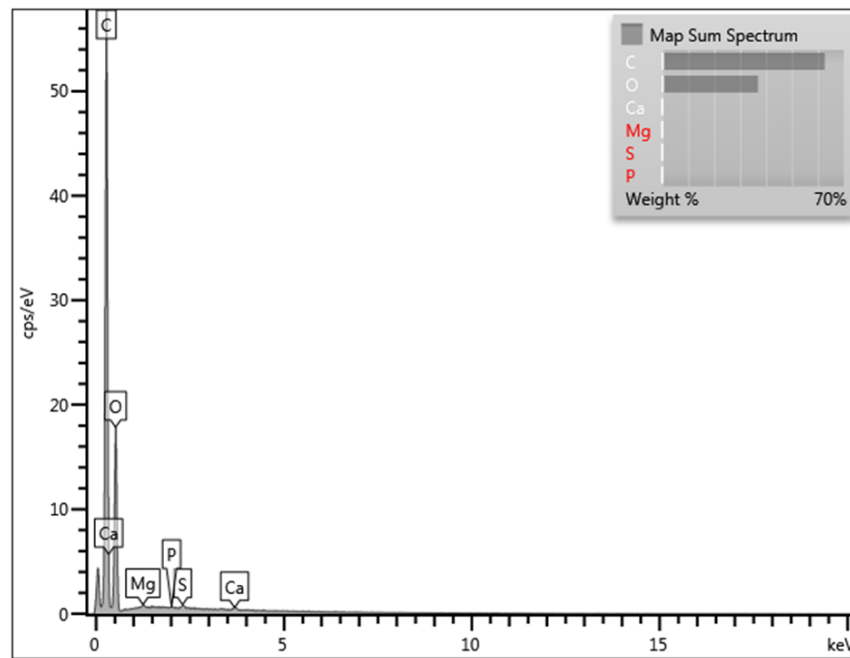
Fuente: elaboración propia

ANEXO G.
DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LAS ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

C_0 (ppb)	C_e (ppb)	q_e	$1/ C_e$	C_e / q_e	$\log (q_e)$	$\log (C_e)$
11,0961	0,3226	0,7182	3,0998	0,4492	-0,1437	-0,4913
34,7654	1,3813	2,2256	0,7240	0,6206	0,3474	0,1403
58,3706	3,5262	3,6563	0,2836	0,9644	0,5630	0,5473
71,1311	4,1582	4,4649	0,2405	0,9313	0,6498	0,6189
94,6045	6,0221	5,9055	0,1661	1,0197	0,7713	0,7797
124,0348	8,6569	7,6919	0,1155	1,1255	0,8860	0,9374

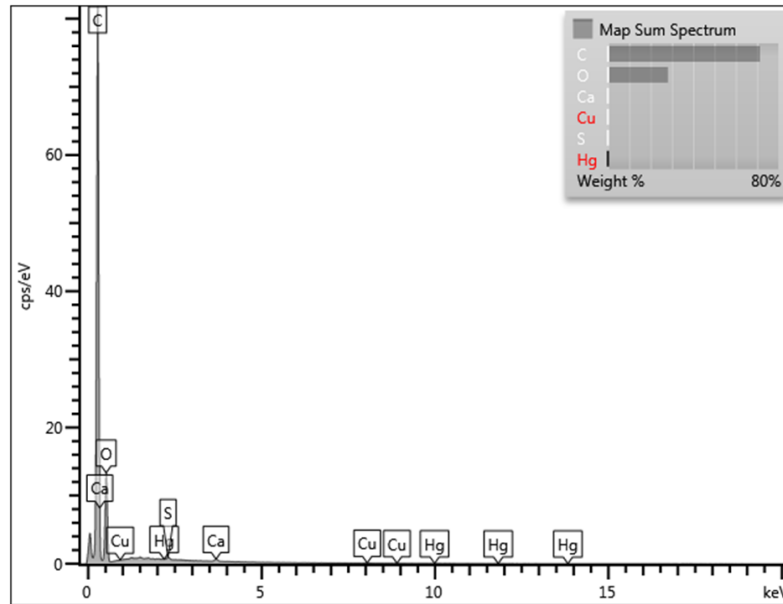
Fuente: elaboración propia

ANEXO H.
MAPPING DE LA COMPOSICIÓN DEL MATERIAL VISTA EN SEM ANTES DE LA ADSORCIÓN



Fuente: FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss

ANEXO I.
MAPPING DE LA COMPOSICIÓN DEL MATERIAL VISTA EN SEM DESPUÉS DE
LA ADSORCIÓN



Fuente: FE-SEM sigma HD, Carl Zeiss

ANEXO J.
DATOS OBTENIDOS PARA LA ELABORACIÓN DE LOS MODELOS CINÉTICOS
DE ADSORCIÓN

$t^{1/2}$	t (min)	C_f (ug/L)	q_t (μg/g)	Log ($q_e - q_t$)	t/q_t (min g/ μg)
0	0,0000	58,3706	0,0000	-0,4370	*
7,5	15,0000	18,5624	0,2654	-0,9990	56,5210
15	30,0000	10,1564	0,3214	-1,3546	93,3335
30	60,0000	7,0426	0,3422	-1,6300	175,3429
45	90,0000	5,1564	0,3548	-1,9639	253,6917
60	120,0000	3,8951	0,3632	*	330,4238
75	150,0000	3,5262	0,3656	*	410,2515
* valor indeterminado				q_e (μg/g)	0,3656

Fuente: elaboración propia

ANEXO K.
RESULTADOS DE ADSORCIÓN DEL ESTUDIO DE LA VIDA ÚTIL DEL
ADSORBENTE SIN DESORCIÓN

	C₀ (ppb)	C_e (ppb)	% de Remoción
Ciclo 1	58,3706	3,8951	93,3269
Ciclo 2	54,3824	5,0563	90,7023
Ciclo 3	54,3824	7,75925	85,7320
Ciclo 4	54,3824	14,4666	73,3984

Fuente: Elaboración propia

ANEXO L.
Equivalencia internacional de tamices

ISO 565 (TLB2):1983	EE.UU. ASTM E 11-87	TYLER Standard screen 1910	BRITANICO BS 410: 1986
Abertura mm	Equivalencia Malla #	Equivalencia Malla #	Equivalencia Malla #
26,670	----	----	----
22,427	----	----	----
15,859	----	----	----
13,335	----	----	----
11,213	----	----	----
9,429	----	----	----
7,929	----	2 1/2	----
6,668	----	3	----
6,300	3	----	----
5,607	3 1/2	3 1/2	3
4,715	4	4	3 1/2
3,965	5	5	4
3,334	6	6	5
2,803	7	7	6
2,357	8	8	7
1,982	10	9	8
1,667	12	10	10
1,402	14	12	12
1,179	16	14	14
0,991	18	16	16
0,833	20	20	18
0,701	25	24	22
0,589	30	28	25
0,496	35	32	30
0,417	40	35	36
0,350	45	42	44
0,295	50	48	52
0,248	60	60	60
0,208	70	65	72
0,175	80	80	85
0,147	100	100	100
0,124	120	115	120
0,104	140	150	150
0,088	170	170	170
0,074	200	200	200

Fuente: Catedra Ivan, Equivalencia internacional de tamices. Disponible en [En línea]:
<https://ucatedraivan.files.wordpress.com/2014/08/equivalencia-internacional-de-tamices.pdf> [citado
en 29 de julio de 2019]

ANEXO M.
EQUIVALENCIA DE MALLAS

Internacional ISO 565 (TBL 2): 1983	Amreicana ASTM E 11-87	Tyler Malla Estandar 1910
Apertura Nominal Milímetros/Micrones	Alt. Estandar EEUU PULGADA/MALLA	Equivalente PULG./MALLA
850 µm	20	20
-	-	-
-	-	-
710	25	24
-	-	-
600	30	28
-	-	-
500	35	32
-	-	-
425	40	35
-	-	-
355	45	42
-	-	-
-	-	-
300	50	48
-	-	-
250	60	60
212	70	65
-	-	-
180	80	80
-	-	-
-	-	-
150	100	100
-	-	-
125	120	115
-	-	-
106	140	150
-	-	-
90	170	170
-	-	-
75	200	200
-	-	-
-	-	-
63	230	250

Fuente: MINDU, Minerales Industriales. Arenas de cuarzo o silice cristalina y caolines