

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**



**“APROVECHAMIENTO DE PELOS DE VACUNO DEL PROCESO
DE PELAMBRE DE LAS CURTIEMBRES EN LA REMOCIÓN DE
PLOMO DE UN EFLUENTE”**

Presentado por:

CARMEN CAROLA PALOMINO AMORÍN

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER SCIENTIAE EN CIENCIAS AMBIENTALES**

Lima - Perú

2016

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“APROVECHAMIENTO DE PELOS DE VACUNO DEL PROCESO
DE PELAMBRE DE LAS CURTIEMBRES EN LA REMOCIÓN DE
PLOMO DE UN EFLUENTE”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
MAGISTER SCIENTIAE**

Presentada por:

CARMEN CAROLA PALOMINO AMORÍN

Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:

**Dra. Rosemary Vela Cardich
PRESIDENTE**

**Ph. D. Lizardo Visitación Figueroa
PATROCINADOR**

**Mg.Sc. Rosa Miglio Toledo
MIEMBRO**

**Mg.Sc. Wilder Trejo Cadillo
MIEMBRO**

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios por su compañía y sus bendiciones que me permitieron lograr terminar esta investigación y mi maestría.

A mi asesor, el Ph. D. Lizardo Visitación Figueroa por su apoyo, asesoramiento y enseñanza continúa en la elaboración de esta tesis.

A mis padres y hermanos por el apoyo que me brindaron durante esta investigación.

A mis amigas Lena Cruz y Soledad Miñano por su compañía, sus palabras motivadoras y su amistad.

Al proyecto N°022-FINCYT-FIDECOM-PIPEI-2012. “Mejorar el proceso de curtido en pequeños productores de cuero, a través de la modificación del proceso productivo tradicional con el uso de nuevos insumos (enzimas específicas para degradación de grasas y agentes acomplejantes) en la etapa de ribera, que facilite el cumplimiento de las normas ambientales del sector curtiembre en el Perú”, por la oportunidad para realizar esta investigación gracias a su financiamiento.

A la empresa HELIANTHUS S.A.C por su apoyo brindado en esta investigación.

ÍNDICE GENERAL

I	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	4
1.1.1	OBJETIVO GENERAL	4
1.1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
II	MARCO TEÓRICO.....	5
2.1	INDUSTRIA CURTIEMBRE.....	5
2.1.1	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CURTIEMBRE.....	5
2.2	MÉTODOS DE PELAMBRE	10
2.2.1	PELAMBRE CONVENCIONAL	10
2.2.2	PELAMBRE ENZIMÁTICO	10
2.3	GENERACIÓN DE RESIDUOS EN LA CURTIEMBRE Y ASPECTOS AMBIENTALES	11
2.3.1	RESIDUOS LÍQUIDOS:.....	11
2.3.2	RESIDUOS SÓLIDOS:.....	13
2.4	GENERACIÓN Y DISPONIBILIDAD DE RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE DE LA CURTIEMBRE EN EL PERÚ	15
2.5	EI PLOMO	17
2.5.1	ESPECIACIÓN DEL PLOMO.....	18
2.5.2	FUENTES DE EXPOSICIÓN.....	20
2.5.3	TRATAMIENTOS TRADICIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE PLOMO EN EFLUENTES INDUSTRIALES.	22
2.6	BIOADSORCIÓN: UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA.	24
2.6.1	BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS.....	25
2.6.2	RESIDUOS DE PELOS COMO MATERIAL BIOADSORBENTE.....	27
2.6.3	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	33
2.6.4	CINETICA QUÍMICA	38
2.6.5	ADSORCIÓN CONTINUA	40
2.7	MARCO LEGAL DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE EN EL PERÚ	43
2.7.1	CONSTITUCIÓN POLÍTICA DEL PERÚ	43
2.7.2	LEY GENERAL DE SALUD, LEY N° 26842.....	43
2.7.3	LEY GENERAL DEL AMBIENTE, LEY N° 28611	43
2.7.4	LEY GENERAL DE RESIDUOS SÓLIDOS, LEY N° 27314 y su modificatoria Decreto Legislativo 1065	44
2.7.5	REGLAMENTO DE LA LEY GENERAL DE RESIDUOS SÓLIDOS, DECRETO SUPREMO N° 057-2004-PCM	44
2.7.6	REGLAMENTO DE PROTECCIÓN AMBIENTAL PARA EL DESARROLLO DE ACTIVIDADES DE LA INDUSTRIA MANUFACTURERA, DECRETO SUPREMO 019-1997- MITINCI.....	45
2.7.7	VALORES MÁXIMOS ADMISIBLES (VMA) DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES NO DOMÉSTICAS EN EL SISTEMA DE ALCANTARILLADO SANITARIO, D.S. N° 0.21-2009-VIVIENDA	46
III	MATERIALES Y METODOS	47

3.1	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS	47
3.1.1	MATERIAL ADSORBENTE DE ORIGEN BIOLÓGICO:	47
3.1.2	REACTIVOS:.....	48
3.1.3	EQUIPOS	48
3.2	METODOLOGÍA.....	49
3.2.1	PREPARACIÓN DE LOS PELOS DE VACUNO DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO Y CONVENCIONAL DE LA CURTIEMBRE	50
3.2.2	HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA QUERATINA DE PELO DE VACUNO	50
3.2.3	CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO Y CONVENCIONAL ANTES Y DESPUÉS DE LA HIDRÓLISIS POR FTIR	51
3.2.4	CARACTERIZACIÓN DEL LOS RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO POR MICROSCOPIO BINOCULAR ACOPLADO A UNA CÁMARA OCULAR DIGITAL	51
3.2.5	DETERMINACIÓN DEL PLOMO	52
3.2.6	PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE PLOMO.....	52
3.2.7	OBTENCIÓN DEL EFLUENTE	52
3.2.8	TESTS DE ADSORCIÓN BATCH	53
3.2.9	EFEECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN	53
3.2.10	ELABORACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	53
3.2.11	ESTUDIO CINÉTICO	53
3.2.12	TEST DE ADSORCIÓN CONTINUA	54
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	56
4.1	CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES	56
4.1.1	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	56
4.1.2	MICROSCOPIO BINOCULAR OLYMPUS ACOPLADO A UNA CÁMARA OCULAR DIGITAL DINO-EYE:	69
4.2	TESTS DE ADSORCIÓN BATCH.....	71
4.2.1	EFEECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN	71
4.2.2	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	73
4.2.3	ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN	82
4.3	ANÁLISIS FISCOQUÍMICO DEL EFLUENTE	86
4.4	TEST DE ADSORCIÓN CONTINUA O EN COLUMNA.....	87
V	CONCLUSIONES.....	90
VI	RECOMENDACIONES.....	92
VII	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de flujo para producción de cuero wet blue y generación de residuos.....	14
Figura 2: Especiación de Pb(II) en solución acuosa a una concentración de 0,05 mM.	19
Figura 3: Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-O-H.	20
Figura 4: Estructura primaria de la queratina.....	30
Figura 5: Proteínas fibrosas: el cabello	31
Figura 6: La estructura espiral aleatoria de queratina extraída químicamente comparado con estructuras α -hélice y β -hoja de queratina natural.	32
Figura 7: Comportamiento anfótero de moléculas de queratina.	32
Figura 8: Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido	35
Figura 9: Curva de ruptura de una columna de biosorción	42
Figura 10: (a) Residuos de pelos del pelambre convencional y (b) residuos de pelos del pelambre enzimático de la curtiembre.	47
Figura 11: Esquema general de los test de adsorción tipo Batch.	54
Figura 12: Esquema de la columna de lecho fijo para el test de adsorción continua.	55
Figura 13: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre	57
Figura 14: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre.....	58
Figura 15: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del proceso de pelambre convencional de la curtiembre	64
Figura 16: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre convencional de la curtiembre.....	65
Figura 17: Micrografías de microscopio binocular acoplado a cámara DINO-EYE de residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático: (A) y (A ¹) corresponden a estos propiamente dichos; (B) y (B ¹) corresponden a los residuos de pelos tratados; y (C) y (C ¹) corresponden a los residuos de pelos tratados después de la adsorción del metal. Se realizaron con un aumento de 40x para A, B y C; y de 400x para A ¹ , B ¹ y C ¹	70
Figura 18: Efecto del pH en la adsorción del plomo (II) sobre residuos de pelo tratados del pelambre enzimático y convencional de la curtiembre.	71
Figura 19: Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre los PTPE	74
Figura 20: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R2)	75
Figura 21: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R2).	75
Figura 22: Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre los PTPC.....	78
Figura 23: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPC (R1)	79
Figura 24: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPC (R1)	79
Figura 25: Capacidad máxima de adsorción de Pb (II) sobre PTPE y sobre PTPC. El eje de las ordenadas tiene dos escalas; las cajas representan los percentiles 25 a 75%, y los bigotes se extienden a los valores extremos.	81
Figura 26: Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.	82
Figura 27: Modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.	83

Figura 28: Curva de ruptura de la bioadsorción de plomo (II) sobre PTPE.....	88
--	----

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1: Población, saca y producción de pieles y cueros para el año 2012 según principales especies a nivel nacional.	15
Cuadro 2: Estimación de la disponibilidad potencial del bioadsorbente en el Perú para el año 2012.....	16
Cuadro 3: Ligandos presentes en sistemas biológicos y clases de metales.....	26
Cuadro 4: Composición de Aminoácidos de un pelo humano completo	29
Cuadro 5: ANEXO N°1	46
Cuadro 6: ANEXO N°2 “Valores Máximos Admisibles”	46
Cuadro 7: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre enzimático y asignaciones.	59
Cuadro 8: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático y asignaciones.	60
Cuadro 9: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre convencional y asignaciones.	66
Cuadro 10: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre convencional y asignaciones.....	67
Cuadro 11: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.....	76
Cuadro 12: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.....	76
Cuadro 13: Comparación de capacidades máximas de adsorción de otros adsorbentes de plomo (II).	77
Cuadro 14: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) en los PTPC.....	80
Cuadro 15: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) en los PTPC.....	80
Cuadro 16: Parámetros de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.....	83
Cuadro 17: Parámetros de adsorción del modelo de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE	84
Cuadro 18: Características fisicoquímicas del efluente.	86
Cuadro 19: Valores de la concentración del efluente (C/C_0) y de los volúmenes de lecho (BV) obtenidos para la curva de ruptura de la adsorción de Pb (II) en el bioadsorbente en estudio.....	87
Cuadro 20: Porcentajes de remoción de Pb (II) obtenidas en la prueba de adsorción continua por medio de los PTPE.....	89

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1 – RESULTADOS DETALLADOS.....	103
ANEXO 2 – RESULTADOS DE LABORATORIO	124
ANEXO 3 – PANEL FOTOGRÁFICO	141

RESUMEN

En este estudio, los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático (PPE) y convencional (PPC) de la curtiembre fueron utilizados como adsorbentes para eliminar plomo de un efluente industrial. Los residuos de pelos fueron tratados con hidrólisis ácida. El experimento de adsorción tipo Batch se realizó para examinar el efecto del pH en la adsorción así como también para investigar el mecanismo de adsorción para lo cual se realizaron los estudios de las isothermas de adsorción y la cinética de adsorción de Pb (II) sobre los dos tipos de pelos tratados. Los resultados obtenidos mostraron que, la adsorción de Pb (II) fue dependiente del pH siendo el pH óptimo de 7. Los estudios de la isoterma mostraron que los datos experimentales coinciden con el modelo de la isoterma de Langmuir para el caso de los pelos tratados del proceso de pelambre enzimático (PTPE) y con el modelo de isoterma de Freundlich en el caso de los pelos tratados del proceso de pelambre convencional (PTPC). De esto se pudo hallar que la capacidad máxima de adsorción fue de 321.20 mg de Pb (II)/g de bioadsorbente para PTPE y de 0.962 mg de Pb(II)/g de bioadsorbente para PTPC, debido a lo cual se decidió que el adsorbente más eficiente (PTPE) se analizara para los estudios de cinética. Asimismo, estos estudios de cinética mostraron que el modelo de reacción de pseudo-segundo orden describe mejor el proceso de adsorción. Además, se evaluó el proceso de adsorción continua sobre los PTPE. Por último, el estudio mostró que los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático pueden ser utilizados como adsorbentes eficientes para la remoción de Plomo divalente.

Palabras clave: Pelo, plomo, adsorción, hidrólisis ácida, curtiembre.

ABSTRACT

In this study, waste hairs of the conventional (PPC) and enzymatic (PPE) unhairing process of tannery were used as adsorbents to remove lead from an industrial effluent. Waste hairs were treated with acid hydrolysis. The adsorption experiment type Batch was performed to examine the effect of pH on the adsorption and also to investigate the mechanism of adsorption for which studies adsorption isotherms and the adsorption kinetics of Pb (II) was performed on the two types of treated hairs. The results showed that adsorption of Pb(II) was pH dependent with the optimum pH of 7. Isotherm studies showed that experimental data match the pattern of the Langmuir isotherm for the case of treated hairs enzymatic unhairing process (PTPE) and the Freundlich isotherm model in the case of treated hairs conventional unhairing process (PTPC). From this it could find that the maximum adsorption capacity was 321.20 mg Pb (II)/g of bioadsorbent to PTPE and 0.962 mg Pb (II)/g of bioadsorbent to PTPC, due to which it was decided that the most efficient adsorbent (PTPE) It will be analyzed for kinetic studies. These studies also showed that the kinetic reaction model pseudo-second order best describes the adsorption process. Moreover, continuous adsorption process on PTPE evaluated. Finally, the study showed that residues of hairs enzymatic unhairing process can be used as effective adsorbents for the removal of divalent lead.

Key words: Hair, lead, adsorption, acid hydrolysis, tannery.

I INTRODUCCIÓN

La industria de curtiembre es uno de los sectores contaminantes debido a que genera efluentes que contienen una mezcla de residuos peligrosos con contenido de cromo, compuestos orgánicos, detergentes, ácidos, soda cáustica, pelos, etc. Estos residuos son descargados directamente a los sistemas de alcantarillado público o a los ríos con valores de pH extremos. Dadas las concentraciones y los tipos de contaminantes, los pasivos ambientales tienden a ser más altos que en otras industrias (Biller y Quintero, 1995). En el país, el Ministerio de Industria señala que en la problemática ambiental de las curtiembres influye el uso de tecnología obsoleta, falta de capacitación del personal, alta incidencia a la informalidad y ubicación de las empresas en zonas urbanas (MITINCI, 2002).

El pelambre en una curtiembre constituye una de las operaciones más contaminantes debido a la elevada carga de materia orgánica (proteínas, básicamente queratina y grasas suspendidas, así como compuestos tensoactivos usados como humectantes del cuero) e inorgánica como sulfuro, cal y otros en las aguas residuales (CEPIS, 1993). Estas descargas en cuerpos de agua degradan la calidad de las mismas, ocasionando daños ambientales muchas veces irreversibles. Un cuerpo de agua contaminado por estas aguas residuales disminuye su valor de uso como agua para bebida o para fines agrícolas e industriales, afecta la vida acuática, genera mortandad de peces por disminución del oxígeno disuelto y el agua se convierte en no apta para el consumo.

Las formulaciones para la operación de pelambre varían, dependiendo del tipo de piel que se procese y del método de pelambre empleado. Los métodos de pelambre más comunes son: Pelambre de tipo convencional con destrucción de pelo, empleando sulfuro de sodio y cal; y el pelambre con recuperación de pelo, que puede realizarse por diversos métodos entre ellos el pelambre enzimático, que consiste en la combinación de enzimas (proteasas y queratinasas) con sulfuro, que remueve más eficientemente el pelo (CPTS, 2003).

Pelos y plumas son subproductos residuales de industrias tales como las de curtido de pieles, las chacineras, los mataderos de pollos, etc. En la mayoría de los casos, estas biomásas, constituidas casi al 100% por la proteína más abundante en el planeta, es decir, la queratina, son incineradas o biodegradadas en vertederos sin llegar a ser utilizadas en diferentes procesos tecnológicos aplicados (García *et al.*, 2005).

Entre los posibles usos de este tipo de residuos proteicos se encuentra la eliminación y/o recuperación de metales contaminantes de aguas residuales. Michelsen y Col. 1975 comprobaron que los pelos de bovino y porcino de la industria de curtido de pieles eliminaban selectivamente el mercurio iónico de aguas residuales. Además, la elución del mercurio de dichas biomásas con disoluciones de HCl y NaCl permitía su recuperación y concentración en pequeños volúmenes (García *et al.*, 2005).

Es así que el uso de adsorbentes a base de materiales orgánicos surge como una alternativa industrialmente atractiva como agentes de retención de metales; debido a sus ventajas sobre otros tipos de tratamiento, como lo son: su capacidad de disminuir la concentración de iones metálicos a niveles de partes por billón (ppb), producida por su alta afinidad por los cationes metálicos principalmente, su fácil disponibilidad; así como por su relativo bajo costo de elaboración (Johnson *et al.*, 2008 citado por Hawkins, 2012).

Por otra parte, el plomo presente en aguas industriales de desecho constituye un problema ambiental de gran magnitud en razón de su elevada toxicidad para los organismos vivos.

Las fuentes de contaminación por plomo de aguas naturales son diversas, siendo la principal la descarga de efluentes industriales directamente a fuentes naturales sin ningún tratamiento previo. Este problema se debe tanto a los altos costos como a la baja eficiencia de muchos de los métodos empleados para la remoción de los metales pesados. En la actualidad se ha desarrollado una diversa gama de tecnologías que apuntan a ser soluciones de bajo costo y ambientalmente amigables. Una de estas técnicas es la llamada biosorción, en la cual se hace uso de materia orgánica –viva, muerta o inmovilizada- para la remoción de metales pesados y su posterior recuperación (Sánchez *et al.*, 2008).

A partir de lo mencionado anteriormente y como objetivo principal de la presente tesis, se evaluó la posibilidad de utilizar los residuos de pelos de vacuno del proceso de pelambre convencional y enzimático como material adsorbente, que sea capaz de remover el plomo de efluentes industriales.

1.1 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la posibilidad de utilizar los residuos de pelos de vacuno del proceso de pelambre convencional y enzimático como un material adsorbente, que sea capaz de remover el plomo de efluentes industriales.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las características químicas de los adsorbentes por el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).
- Evaluar el efecto del pH en la adsorción del Pb(II) sobre los pelos tratados del proceso de pelambre convencional y enzimático.
- Determinar las isothermas de adsorción del Pb(II) sobre los pelos tratados del proceso de pelambre convencional y enzimático.
- Determinar la diferencia entre las capacidades máximas de adsorción (Q_m) de los pelos tratados del pelambre convencional y enzimático.
- Determinar la cinética de adsorción del Pb(II) sobre los pelos tratados del proceso de pelambre que obtengan el valor más alto de Q_m .
- Evaluar el proceso de adsorción continua sobre los pelos tratados del proceso de pelambre que obtengan el valor más alto de Q_m .

II MARCO TEÓRICO

2.1 INDUSTRIA CURTIEMBRE

2.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE CURTIEMBRE

El proceso productivo consiste en la transformación de la piel animal en cuero. Las pieles, luego de ser limpiadas de sus grasas, carnazas y pelo o lanas, son sometidas a la acción de diferentes agentes químicos que interaccionan con la fibra de colágeno para obtener un cuero estable y durable. La operaciones y procesos para la producción de cuero se agrupan en tres etapas principales: ribera, curtido y terminación o acabado (CEPIS, 1993).

a. Etapa de ribera

Comprende las operaciones de recepción de piel, salado o curado, remojo y/o lavado, pelambre, descarnado y dividido. Su objetivo es preparar la piel para el curtido limpiándola y acondicionándola, además de asegurar la humedad requerida para los subsiguientes procesos (Carlos y Galarza, 2008). A continuación se describe las operaciones del proceso de ribera.

- **Recepción de pieles**

Las pieles pueden llegar a la curtiembre sin acondicionamiento alguno, como pieles “frescas”, o acondicionadas con sal, como “frescas saladas”. Las pieles frescas que llegan sin haber sido lavadas, traen consigo estiércol, tierra y suciedad, que constituyen un aporte a la carga de DBO del efluente líquido de la curtiembre y generan un mayor consumo de agua en su lavado. Las pieles saladas, por su parte, además, aportarán sal común (NaCl) al efluente (Carlos y Galarza, 2008).

- Salado de pieles

La conservación de pieles frescas, que no ingresan inmediatamente al proceso de producción, se realiza mediante la técnica del salado o curado, en la cual se emplea sal común. En países industrializados, se está utilizando también la técnica de refrigeración entre 5 y 8° C, pero su uso está muy limitado por los altos costos que conlleva (Carlos y Galarza, 2008).

- Remojo y/o Lavado

Tiene como finalidad limpiar la piel de sangre, microorganismos y productos de la conservación, a la vez que humectarla para que ésta pueda tener una apariencia más blanda y caída. Por lo general el remojo suele durar entre 12 y 24 horas, los productos añadidos suelen ser humectantes, tensioactivos, antisépticos, productos basificantes entre otros (Gavilanes, 2011).

- Pelambre y encalado

Para eliminar el pelo presente en las pieles, éstas se someten a un ataque químico con cal (encalado) y con sulfuro de sodio, o a un ataque enzimático, mediante proteasas en solución acuosa. A veces se agrega algún agente coadyuvante del proceso de pelambre como agentes tensoactivos, humectantes, aminos, etc. Este proceso implica el uso de grandes volúmenes de agua. El efluente de este proceso aporta el mayor porcentaje de carga orgánica al efluente final (Tard *et al.*, 2006).

Los métodos de pelambre más comunes (CPTS, 2003) son:

Pelambre de tipo convencional, con destrucción de pelo:

- Empleando sulfuro de sodio y cal;

Pelambre con recuperación de pelo, que puede realizarse por diversos métodos:

- Pelambre con sulfuro de sodio y cal, previo acondicionamiento de la piel con un álcali (operación comúnmente denominado “inmunización” del pelo).
- Pelambre asistido con sulfuro ácido de sodio (llamado comúnmente sulfhidrato de sodio).
- Pelambre enzimático.
- Pelambre amínico.

- Descarnado

Es una operación que se basa en eliminar restos de carne y grasa que puedan haber quedado en la piel (Gavilanes, 2011).

- Dividido

Se realiza cuando la piel es demasiado gruesa para el artículo deseado. Es una máquina que divide la piel en dos partes separando así el lado flor del lado carne (Gavilanes, 2011).

b. Etapa del curtido

Comprende las operaciones de desencalado, purgado, desengrasado, piquelado y curtido. En estas operaciones, existen variaciones significativas en cuanto a la dosificación de insumos y de reactivos químicos, que dependen del tipo de piel a procesar, del producto requerido y del método empleado (Carlos y Galarza, 2008). A continuación, se describe las operaciones más comunes del proceso de curtido:

- Desencalado

Esta etapa se ocupa de la eliminación de la cal y productos alcalinos del interior de las pieles en proceso. Para este procedimiento se usan soluciones acuosas de ácidos (sulfúrico, clorhídrico, láctico, fórmico, bórico y mezclas) para neutralizar la piel, eliminando la cal y los productos alcalinos formados (Tard *et al.*, 2006). Se deben eliminar estos productos porque si no pueden provocar problemas de absorción provocando una mala curtición y defectos como manchas o poca resistencia en el producto final. Éste proceso generalmente se realiza a una temperatura de unos 35 °C y un pH de entre 8 y 9. Así mismo se emplean volúmenes considerables de agua (Gavilanes, 2011).

- Rendido (purga):

Es un proceso enzimático que permite un aflojamiento y ligera peptonización de la estructura del colágeno, al mismo tiempo que limpia la piel de restos de proteínas, pelos y grasas que hayan quedado de los procesos anteriores. Se usan enzimas proteasas absorbidas sobre aserrín de madera y agentes desencalantes (cloruro de amonio). El rendido se puede realizar en los mismos recipientes de encalado o en uno distinto (Tard *et al.*, 2006).

- **Piquelado**

Es un proceso que consiste en eliminar la cal combinada con el colágeno que lleva la piel, además de interrumpir la acción de las enzimas del rendido y también preparar la piel para la curtición. Se debe procurar que la temperatura del baño no supere los 25°C y el pH final depende del artículo deseado, pero por lo general se trabaja un pH de entre 3 y 4, además se debe controlar la concentración de sal en el baño y lo ideal es trabajar entre 6 y 7 °Bé (Gavilanes, 2011).

- **Curtido**

Se lleva a cabo con dos fines principales: impedir la putrefacción del cuero y mejorar su apariencia y propiedades físicas, asegurando la estabilidad química y biológica del mismo. Los agentes curtientes se fijan en las fibras de colágeno, estabilizándolas a través de uniones cruzadas (es decir, uniones químicas entre fibras). Dependiendo del tipo y cantidad del curtiente añadido a las pieles, se produce diferentes tipos de cueros (Carlos y Galarza, 2008).

c. Etapa de acabado

El post-curtido comprende las operaciones que se efectúan después del curtido como: escurrido, rebajado, neutralizado, tintura, engrasado y secado (Gavilanes, 2011).

- **Escurredo/exprimido**

Es una operación que se realiza con la finalidad de que al pasar la piel por la máquina de escurrir no se tenga dificultad y para que el cuero no resbale al rebajarlo. Se suele eliminar entre un 50-55% aproximadamente de humedad.

- **Rebajado**

Operación en la cual se quiere conseguir un grueso determinado y así igualar el espesor del cuero.

- **Neutralización**

El neutralizado tiene como objetivo principal eliminar del cuero las sales neutras, las sales de cromo que no han sido fijadas, por otra parte también disminuye el carácter catiónico de la piel; y así favorecer la penetración de los productos utilizados en la tintura y en el engrase. El pH final en la neutralización debe de ser alrededor de 5.2 y los productos

neutralizantes se deben añadir disueltos en agua y en pequeñas tomas para evitar la crispación de la flor.

- Tintura

Proceso que tiene por objetivo dar a la piel curtida una determinada coloración. La tintura que se realice depende de si el consumidor desea una tintura superficial o atravesada; para ello hay que tener en cuenta las propiedades del colorante empleado como por ejemplo el grado de penetración y la solidez a la luz. La temperatura del baño debe ser de unos 50 °C aproximadamente, además debe haber un buen efecto mecánico para que el colorante puede atravesar la piel.

- Engrase

Es un método que tiene como finalidad lubricar las fibras y mantenerlas separadas para así poder tener un cuero con una gran resistencia al desgarro y al alargamiento. Los productos empleados en el engrase se añaden una vez emulsionados con agua caliente, por otra parte después de que la piel haya rodado el tiempo necesario se adiciona ácido al baño para favorecer la fijación de la grasa en el cuero.

- Secado:

Tard *et al.* (2006) menciona que existen diferentes formas de eliminar el agua de los cueros: al aire libre o con la ayuda de una estufa. El simple secado al aire libre es barato, demanda un equipo, es elemental y se depende absolutamente de las condiciones climáticas. Las estufas y otros sofisticados métodos de secado al vacío le permiten a la curtiembre funcionar normalmente sin depender de los factores climáticos.

- Secado al aire: Es el método más conveniente cuando las condiciones climáticas usuales no son muy desfavorables, ya que no exige para nada a la piel, el cuero llega al equilibrio final en forma lenta. La desventaja es que lleva un tiempo mayor y que se requiere de un gran espacio al aire libre bajo techo. Se debe procurar que la luz del sol no toque directamente los cueros porque se podrían oxidar los taninos.
- Secado con estufas: Consiste en circular aire caliente de forma forzada por recintos cerrados, regulándose la temperatura y la humedad. La primera se controla mediante un termostato y existe una válvula de vapor que regula la cantidad de vapor que llega al calefactor. La segunda se controla con un higrómetro y se regula según la recirculación de aire. Es un método más caro, pero la relación

costo-beneficio es positiva en condiciones climáticas extremas que imposibilitan el secado al aire de los productos.

- Acabado:

El cuero teñido y seco pasa por varias sub etapas de acabado, las cuales le dan la presentación deseada según sea el tipo de producto final. Por ejemplo, los cueros son raspados, ablandados, estirados, planchados, pintados, lacados, etc. (Tard *et al.*, 2006).

2.2 MÉTODOS DE PELAMBRE

2.2.1 PELAMBRE CONVENCIONAL

En un pelambre convencional (destrucción del pelo) se añade la cal y el sulfuro o sulfhidrato de sodio en el mismo momento, de forma que el pelo se disuelve completamente en el baño (Aribau, 2007). Este proceso consiste en remojar las pieles en soluciones acuosas de cal y sulfhidrato de sodio. La cal es convertida a hidróxido de calcio por el agua. En esta solución alcalina, el sulfhidrato de sodio es convertido a sulfuro de sodio. El sulfuro ataca el enlace cruzado disulfuro de la cistina en el pelo del ganado y reduce la cistina a cisteína en un desplazamiento nucleofílico. En este proceso cada enlace cruzado disulfuro está siendo reemplazado por dos grupos sulfhidrilo, con esto se logra la destrucción del pelo (Pace y Michelsen, 1974). Para obtener un pelambre óptimo la concentración de sulfuro y/o sulfhidrato debe ser tal que el pH del baño debe estar entre 12.0 – 12.5 (Aribau, 2007).

2.2.2 PELAMBRE ENZIMÁTICO

El objetivo central de los métodos de pelambre sin destrucción del pelo (hair save) como es el caso del pelambre enzimático, es lograr el acondicionamiento de la piel para disolver la raíz del pelo, tratando de causar el menor daño posible al pelo maduro o externo. De esta manera se recupera gran parte de pelo y se obtiene un efluente de menor carga orgánica, con lodos mucho más fáciles de manejar y escurrir (CPTS, 2003).

Es posible el aflojamiento del pelo con el empleo de enzimas como único agente depilante. No obstante, la concentración requerida es demasiado elevada para aplicarse a escala industrial (Aribau, 2007).

Por ello, normalmente se utiliza como auxiliar de pelambre para disminuir la concentración de sulfuros, mejorando la limpieza de la flor y al mismo tiempo reducir la contaminación de las aguas residuales. Como desventaja destaca el requerimiento de un control previo de los parámetros de trabajo (tiempo, temperatura) para evitar el efecto nubuck de la flor así como la necesidad de un estudio previo para c/tipo de enzima, pues aun siendo de la misma fuente, el comportamiento en el pelambre depende de la propia composición (Aribau, 2007).

2.3 GENERACIÓN DE RESIDUOS EN LA CURTIEMBRE Y ASPECTOS AMBIENTALES

CONAMA (1999) menciona que los desechos de curtiembre contienen un número de constituyentes en cantidades variables y significativas, de acuerdo a la materia prima, proceso y producto final. Los materiales que pueden aparecer en los desechos de curtiembre, incluyen entre otros: pelo, pedazos de piel y carne, sangre, estiércol, sales, sal común, sales de cromo y sulfuros entre otros. Así tenemos:

2.3.1 RESIDUOS LÍQUIDOS:

Los procesos más importantes para convertir una piel en cuero, se efectúan en medios acuosos. Cada etapa del proceso va generando residuos industriales líquidos con distintos grados de contaminación, siendo la más importante en términos de carga orgánica expresada en DBO₅, la etapa de ribera.

Dada las características del proceso de curtido de pieles, para hacer un adecuado análisis de los residuos industriales líquidos generados, es conveniente separar los procesos en tres etapas: ribera, piquelado y curtición, y procesos de post curtición.

a. Ribera

Esta etapa se caracteriza por generar una carga contaminante importante, la cual tiene los siguientes orígenes:

- Suciedad adherida a las pieles por su cara exterior. Compuesta fundamentalmente por tierra y guano adherido al pelo. Se eliminan principalmente en el remojo generando en el RIL sólidos suspendidos y DBO₅.
- Componentes constitutivos del cuero propiamente tal y que se eliminan durante la ribera. Las proteínas no estructuradas y mucoproteínas, que se encuentran en la sangre y líquido linfático. La eliminación de estos componentes por solubilización en medio acuoso se traduce en un aumento de la DBO₅.
- Pelo. Su destrucción en el pelambre se hace posible por la acción de grandes cantidades de sulfuro y cal, lo que da un medio altamente alcalino. Esta destrucción conlleva a un drástico aumento de la DBO₅ en el efluente así como también, un importante aumento de los sólidos suspendidos.
- Grasas. Durante el proceso de pelambre se saponifican parcialmente en el medio alcalino, dando origen a una parte del valor del extracto etéreo del efluente total de curtiembre.
- Sulfuro. Se trata de un elemento altamente tóxico en medio acuoso. La presencia del sulfuro en el proceso de pelambre explica que este proceso por si solo sea responsable del 76% de la toxicidad total del efluente.
- Cal. Es muy poco soluble (1,29 gr/l a 20°C) y los baños se preparan siempre con un exceso de cal (10 gr/l y superiores) que queda en suspensión, contribuyendo a elevar los valores de sólidos suspendidos en los efluentes.
- Alcalinidad. En sí misma la alcalinidad propia del baño de pelambre es un elemento de Contaminación.
- Salinidad. Esta se genera principalmente en el remojo y corresponde a sal común proveniente de la etapa de conservación del cuero (cerca del 60% de la salinidad).
- Nitrógeno amoniacal. El nitrógeno amoniacal también tiene su origen en la operación de ribera, siendo su principal fuente el sulfato de amonio usado durante el desencalado.

- Tensoactivos. Estos productos son ampliamente usados en ribera, como humectantes y como agentes de limpieza de los cueros. Estos productos dan altos valores de DQO y de toxicidad.

b. Piquelado y curtición

Tienen una influencia relativamente importante en la toxicidad y salinidad del efluente debido que contiene el grueso de la oferta del cromo al cuero pero no represente una toxicidad mayor dentro del efluente global. Esto viene a corroborar que las sales de cromo trivalente son de baja toxicidad.

c. Procesos post-curtición

Estos procesos tienen una importancia relativamente baja dentro de la contaminación del efluente unificado de una curtiembre. Son de una toxicidad despreciable y de baja DBO₅ (15%), siendo solamente destacables por su aporte a los sólidos suspendidos.

2.3.2 RESIDUOS SÓLIDOS:

a. Residuos sin curtir

- Recortes piel en bruto. Cuando la piel de los animales llega a la industria, se procede al recorte de las partes correspondientes al cuello, cola y las extremidades. Los restos de piel que se desechan contienen carnazas, grasas, sangre y excrementos, que aportan la carga orgánica en los residuos de curtiembre.
- Pelo y lana.
- Carnaza. Las carnazas en tripa proceden de las máquinas de descarnar, que arrancan de la piel la parte de tejidos subcutáneos, formados por restos de tejido adiposo, conjuntivo y muscular que ha quedado adherido al desollar al animal.
- Recortes de descarnar y trozos de “tripa”. En las operaciones de descarnado y dividido es necesario recortar del cuero, trozos que podrían perjudicar el normal trabajo de las mismas o que es necesario separarlos por defecto de la operación. Igualmente, una vez dividida la piel, es necesario recortar el descarnar producido para dejar solamente aquella parte que, por condiciones de espesor, puede servir para ser curtido como tal.

b. Residuos Curtidos

- Rebajaduras al cromo y vegetal. Los cueros, aunque hayan sido divididos en tripa o cromo, caso del vacuno, o sin dividir (ovejas y cabras), necesitan ser igualados a un grosor determinado, cosa que se realiza en la máquina de rebajar y que da lugar a unas virutas de cuero estrechas y alargadas que se recogen o se trasladan a unos depósitos.

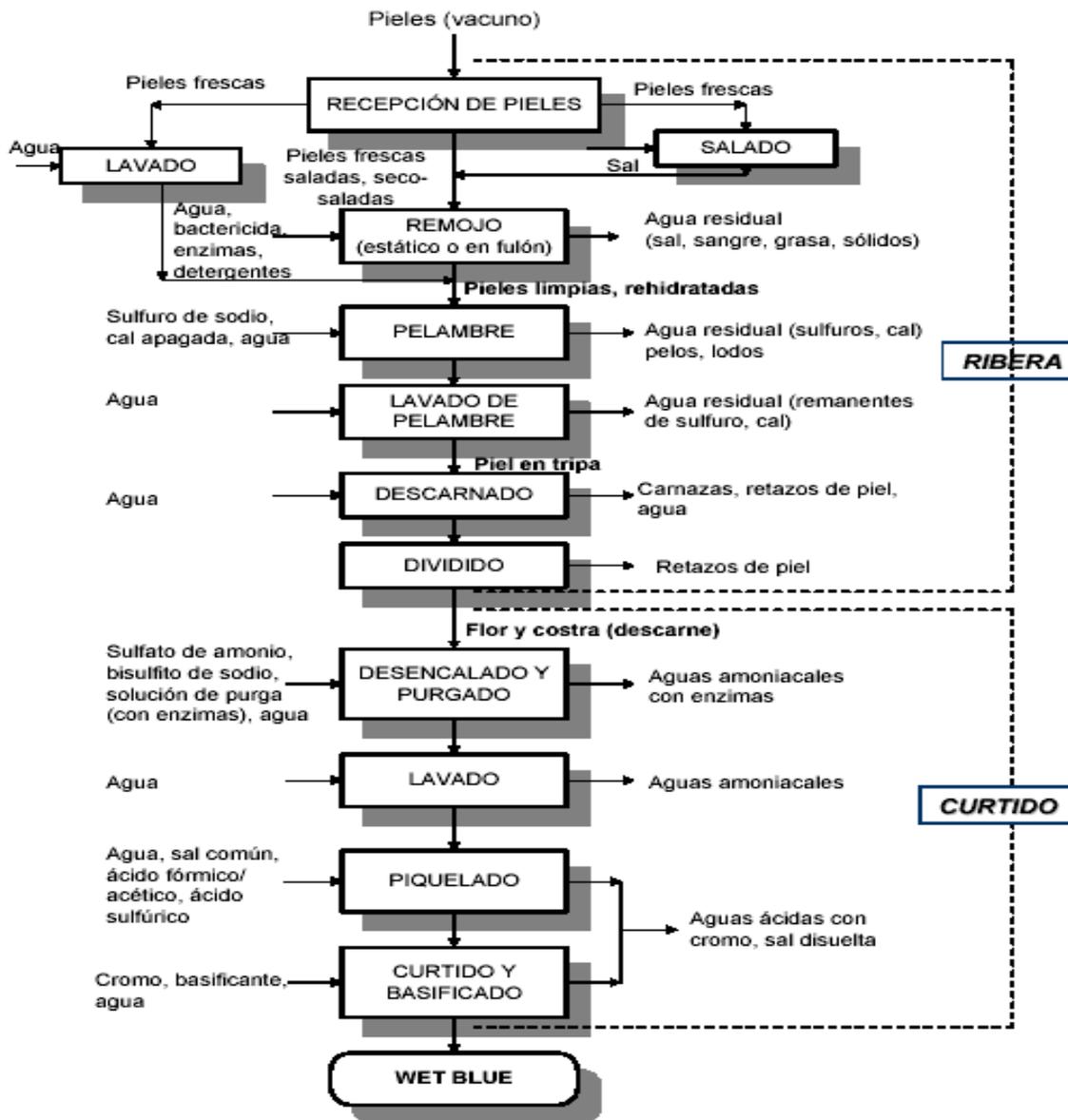


Figura 1: Diagrama de flujo para producción de cuero wet blue y generación de residuos.

FUENTE: CPTS, 2003.

2.4 GENERACIÓN Y DISPONIBILIDAD DE RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE DE LA CURTIEMBRE EN EL PERÚ

De acuerdo a lo reportado en el IV censo nacional agropecuario llevado en el 2012 y a la información dada por el ingeniero Wilder Trejo Cadillo se obtuvo las poblaciones de las especies de animales (vacuno, ovino, caprino, llama y alpaca), el porcentaje de saca (beneficio cuando los animales producen carne) de cada uno, el porcentaje de pérdida de pieles y el tamaño promedio de los diferentes cueros. De estos datos se pudo determinar la producción de pieles en función de la saca anual y del % de pérdida de pieles de cada especie, así también la producción de cueros para el año 2012 (ver Cuadro 1). Siendo la cantidad de pieles de vacuno que se procesan en las curtiembres del país de 734,730 unidades al año, material del cual se obtuvo los residuos de pelos que se utilizaron en esta investigación. Además, se puede observar en el Cuadro 1, que hay otro tipo de pieles que son utilizadas en la curtiembre que tienen potencial para proveer materia prima (residuos de pelos) que pueden ser utilizados como bioadsorbente para remover metales pesados.

Cuadro 1: Población, saca y producción de pieles y cueros para el año 2012 según principales especies a nivel nacional.

Especies	Población (unidades)	Saca (unidades)	Perd. Piel (%)	Piel (unidades)	Cueros (unidades)	cuero/ animal (pies ²)	cueros/año (pies ²)
Vacuno	5 156,000	773,400	5	734,730	1 469,460	30	22 041,900
Ovino	9 523,200	1 428,480	20	1 142,784	1 142,784	5.5	6 285,312
Caprino	2 100,000	315,000	5	299,250	299,250	5.5	1 645,875
Alpaca	3 685,500	368,550	80	73,710	73,710	6	442,260
Llama	950,000	76,000	90	7,600	7,600	8	60,800
Total	21 414,700	2 961,430		2 258,074	2 992,804		30 476,147

FUENTE: Ing. Mg. Sc. W. Trejo Cadillo, jefe del Departamento Académico de Producción. Facultad Zootecnia. UNALM.

La empresa HELIANTHUS S.A.C. realizó encuestas en el año 2012 a 95 curtiembres formales en las cuales se determinó que sólo el 7% realizaban pelambre con recuperación de pelo. Este 7% de curtiembres producen aproximadamente 11,000 cueros/mes, es decir,

entran en el proceso 5,500 pieles por mes (66,000 pieles/año), cada piel de res tiene un peso aproximado de 40 Kg (Campos, 2013), por tanto, en peso piel equivale a 220,000 Kg de piel vacuno/mes. Considerando que se puede generar en promedio 8,15 % de pelos (INNÓVATE PERÚ; HELIANTHUS; UNALM, 2013) respecto al peso de piel utilizada en la producción de cuero, actualmente se recupera 17,930 Kg de pelo/mes siendo por año de 215,160 Kg de pelo (215.16 t/año). El resumen de lo mencionado anteriormente se presenta en el cuadro siguiente:

Cuadro 2: Estimación de la disponibilidad potencial del bioadsorbente en el Perú para el año 2012.

	Curtiembre Nacional	
	Pelambre con recuperación de pelo (7% de 95 curtiembres formales)	Pelambre convencional
Piel vacuno	66,000 pieles/año 2640 t de piel/ año	668,730 pieles/año
Pelo	215.16 t/ año 81,5 Kg/ t de piel	1792.2 t/año

En el Cuadro 2 se observa que en el pelambre con recuperación de pelo existe una disponibilidad potencial de residuos de pelos de 81.5 Kg/t de piel procesada siendo un valor menor a los generados por Colombia que es de 120-185 Kg/t de piel (IDEA, 2010), al de Argentina de 100 Kg/t de piel (INTI, 2006) y al hallado por Konrad *et al.* (2002) quien reporta un valor de 179 kg/t de piel húmeda salada. Este menor valor pudo deberse al prolongado contacto del pelo con las aguas del pelambre lo que hace que este se destruya, lo ideal es separar el pelo del agua de pelambre tan pronto como haya sido extraído de la piel (CPTS, 2003), por lo tanto se tendría una mayor cantidad de estos residuos por ende una mayor cantidad de bioadsorbente, si se tuviera un mayor cuidado en este aspecto. Sin embargo, la capacidad máxima de adsorción (mg de metal /g de bioadsorbente) de los residuos de pelos para adsorber plomo es alta con respecto a otros bioadsorbentes (ver Cuadro 12) siendo esta de 321.2 mg Pb (II)/g de pelo. Por tanto, la cantidad de residuos de pelos disponibles en el país hacen factible el uso de estos como bioadsorbentes.

La cantidad total de pieles utilizadas en las curtiembres del país para el año 2012 fue de 734,730 unidades de estas 66,000 se utilizaron en las curtiembres que realizan pelambre con recuperación de pelo, quedando 668,730 pieles que fueron utilizadas en las curtiembres que realizan pelambre convencional (ver Cuadro 2). Konrad *et al.* (2002) reporto que la cantidad de residuos de pelos generado en una curtiembre cuando la destrucción del pelo es completa (pelambre convencional) es de 67 Kg/t de piel húmeda salada. Tomando este dato como referencia, se determinó que para 668,730 pieles que en peso piel equivale a 26 749,200 Kg se obtenía 1 792196 Kg de residuos de pelos (1792.2 t/año) para el año 2012 (ver Cuadro 2). Por lo tanto, considerando el pelambre con recuperación de pelo y pelambre convencional, en el país se generan aproximadamente 2007.36 t de pelo/año provenientes del proceso de pelambre de la industria de curtiembre.

Por otra parte, en el Perú, el incremento de la población de ganado vacuno en el año 2012 con respecto al registrado en el censo agropecuario de 1994 ha sido de 14.7% (INEI; MINAG, 2012), lo que significa que la producción de pieles y por ende la de cueros aumentaron, por lo tanto, no habrá desabastecimiento de materia prima (residuos de pelos) para ser utilizado como bioadsorbente.

2.5 EL PLOMO

El plomo es un metal con una masa atómica de 207,2 uma, punto de fusión 327,5 °C y punto de ebullición 1740 °C. Su estructura en estado metálico es cristalina cúbica con una densidad de 11,34 g.cm⁻³. El plomo se obtiene de las minas de galena y de los sulfuros de plomo y se separa calentando el mineral a bajas temperaturas (Graeme *et al.*, 1998 citado por Hernández, 2008).

El plomo se ha venido usando desde la antigüedad y a lo largo de los siglos se han evidenciado sus efectos tóxicos. Actualmente la máxima concentración aceptada para el agua de bebida está fijada en todos los países del mundo a niveles muy bajos. La Directiva 98/83 de la Unión Europea y la guía de la Organización Mundial de la Salud fijan la concentración máxima de plomo para el agua de consumo en un valor de 10 µg.L⁻¹ a partir de diciembre de 2013, siendo el valor actual de 25 µg.L⁻¹ (Hernández, 2008).

2.5.1 ESPECIACIÓN DEL PLOMO

La especiación es la relación del metal con los constituyentes químicos del agua. El agua químicamente pura no existe en la naturaleza, las aguas naturales contienen metales pesados disueltos en ella. Sin embargo, aunque los metales pesados son tóxicos, lo que los hace realmente peligrosos no son sus características esenciales, sino las concentraciones en las que pueden presentarse y el tipo de especie que forman en un determinado medio. En otras palabras, es la distribución de un elemento químico entre las diferentes formas en las cuales puede existir, en un medio determinado. Incluye tanto los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse con diferentes ligandos (Castañé, 2003 citado por Zorrilla, 2011). En los diagramas siguientes se puede ver la especiación del plomo:

a. Diagrama de distribución de especies

Los diagramas de distribución de especies permiten conocer qué forma del metal predomina según el pH del medio en el que se encuentra. De esta manera, además, se puede saber a partir de qué pH el metal empezará a precipitar. Cuando se prepara una solución acuosa con una sal de Pb(II) la disociación de la misma genera los iones solvatados como el $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, el cual normalmente es denotado como $\text{Pb}^{2+}_{(\text{ac})}$ y cuando el pH de estas soluciones es regulado con un ácido o una base se pueden producir iones complejos como $[\text{Pb}(\text{OH})]^+$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$ y $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$, así como la formación y precipitación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ para estas soluciones. La estabilidad de estas formas iónicas en solución, así como la posible precipitación de los hidróxidos correspondientes dependerá del producto de solubilidad y constante de equilibrio termodinámico de las especies involucradas, así como del pH de la solución. Todos estos factores determinarán la composición cualitativa y cuantitativa en el equilibrio de la solución, es decir las especies presentes (Angeles, 2011). Por tanto, en la Figura 2 se observa que a pH de 2 a 6 predomina Pb^{2+} , así como que a pH entre 6 y 8 están presentes en la solución Pb^{2+} y PbOH^+ . Mientras que a pH entre 8 a 12 se observa a la forma insoluble: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, de hecho, compitiendo con formas solubles también presentes a esos valores de pH como PbOH^+ y $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. Lo que nos hace ver que a diferencia de otros metales pesados hay cantidades apreciables de plomo disuelto en un amplísimo rango de pH.

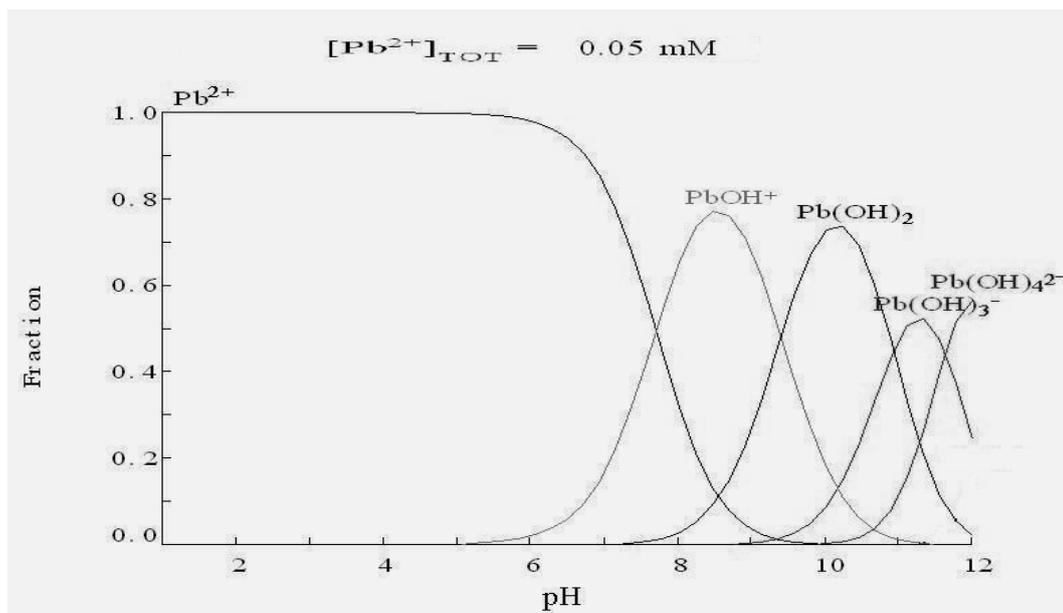


Figura 2: Especiación de Pb(II) en solución acuosa a una concentración de 0,05 mM.

FUENTE: Angeles, 2011.

b. Diagrama de Pourbaix

Es una gráfica de potencial redox en función del pH que muestra las principales especies termodinámicamente estables para un elemento dado (Powell *et al.*, citado por Carrizo *et al.*, 2007). Los cambios en el pH del medio reaccionante ocasionan variaciones significativas en el potencial redox del sistema, tales cambios pueden ocasionar variaciones en los resultados de los procesos redox que se desarrollan, ocasionando la formación de especies químicas diferentes, entre las que pueden existir cationes simples, polihidroxocationes, hidruros, aniones, oxoaniones, oxoácidos, hidróxidos, óxidos, o la especie en estado elemental (Carriazo *et al.*, 2007). Estos diagramas constituyen una herramienta útil que permiten mostrar las relaciones de equilibrio entre fases sólidas y líquidas presentes en un determinado estado de oxidación-reducción sobre la base de los valores del Eh o pE y el pH de la muestra analizada (Fagundo *et al.*, 2003).

En la Figura 3 se presenta el diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para el sistema Pb-O-H, con una $\sum \text{Pb} = 10^{-10}$, a 25°C y 10^5 Pa. En esta se muestran los datos de equilibrio, diferentes estados de oxidación y formas químicas del plomo. Así tenemos, que en la Figura se puede apreciar el equilibrio entre Pb [2+]/PbOH[+] la cual está representado por una línea vertical que resulta de un equilibrio tipo ácido-base entre las dos especies en cuestión y por

tanto es dependiente sólo del pH. Por esta razón, el paso directo de Pb^{2+} a PbOH^+ en una solución acuosa se consigue aumentando el pH por encima de 7. Así también se puede observar el equilibrio entre $\text{PbOH}^+/\text{Pb}(\text{OH})_2$, en el cual el paso a $\text{Pb}(\text{OH})_2$ se logra aumentando el pH por encima de 9.

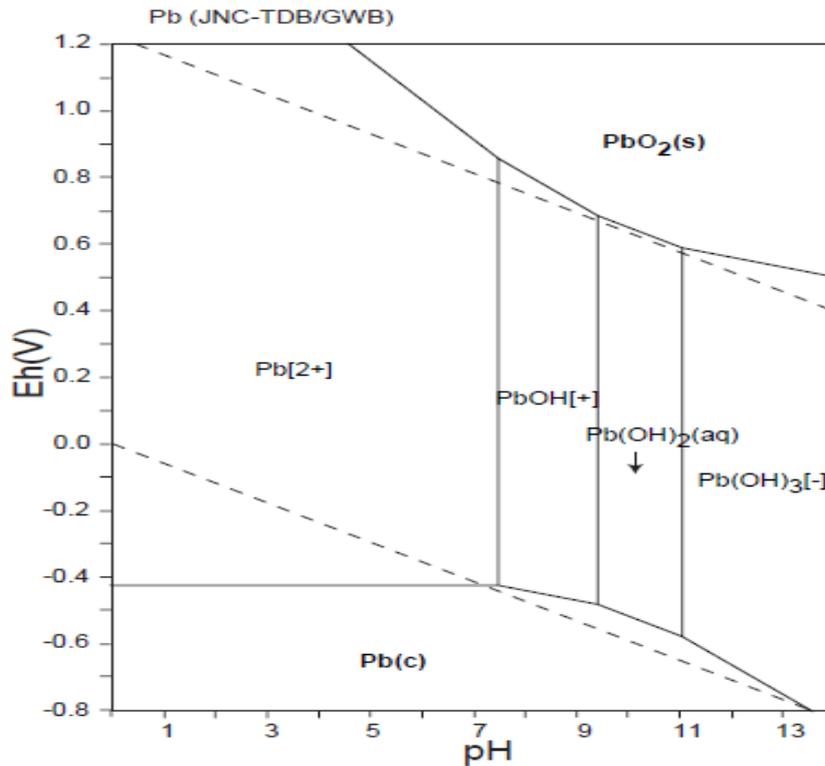


Figura 3: Diagrama de Pourbaix del sistema Pb-O-H.

FUENTE: Takeno, 2005.

2.5.2 FUENTES DE EXPOSICIÓN

El plomo es un componente normal de la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido por la naturaleza. No obstante, la mayor parte de la exposición a la que está expuesto el medio ambiente, incluido el hombre, tienen un carácter antropogénico. En general, podemos distinguir tres fuentes principales de exposición (Barranco et al., citado por Rodríguez, 2001).

a. Exposición en el medio industrial.

En la industria se utilizan todo tipo de especies de plomo, tanto plomo metálico como sus compuestos orgánicos e inorgánicos. Por lo tanto, la intoxicación por plomo inorgánico y

sales de plomo se produce con más frecuencia en las industrias en las que se emplean grandes cantidades de estos compuestos, especialmente en industrias que se dedican a fundir, soldar o pulir plomo o sus aleaciones. Otro foco de importancia se localiza en el sector de la minería, ya que la explotación de las menas de blenda (PbS_2) supone una de las principales fuentes para la obtención del metal y principalmente del azufre, muy apreciado por la industria en la forma de ácido sulfúrico. También las actividades relacionadas con la fabricación de baterías o cables y aquéllas en las que se utilizan pigmentos, antioxidantes o esmaltes están directamente expuestas a los efectos del plomo, que puede ser fácilmente absorbido por los trabajadores. Los compuestos orgánicos de plomo se encuentran muy localizados en algunos aceites lubricantes que contienen naftenato de plomo y sobre todo en las gasolinas, en cuya composición se incluyen el tetraetilo y el tetrametilo de plomo como agentes antidetonantes.

b. Exposición en el medio doméstico.

Se debe al uso no profesional de productos comerciales que contienen compuestos de plomo inorgánico en su formulación, especialmente la pintura con minio (Pb_3O_4) o los esmaltes de la alfarería doméstica, pero sobre todo a la ingestión por vía respiratoria de partículas de plomo metálico provenientes del polvo de la calle o de la casa. El óxido de plomo atmosférico procedente de diversas fuentes (pinturas, fundiciones, industria, etc.) se deposita en el suelo, agua, frutas y vegetales, y entra fácilmente en la cadena trófica, ya que es fácilmente absorbido por las plantas.

c. Exposición debida a las emisiones de los vehículos de motor.

Una gran proporción del plomo ambiental proviene del que es emitido por los automóviles, que es degradado por distintos agentes en la atmósfera y se transforma en su mayor parte en la especie inorgánica. Una parte de los compuestos organometálicos de la gasolina entra directamente en el organismo por inhalación de las especies como moléculas en estado de vapor o bien adsorbidas sobre partículas de polvo; otra parte es ingerida de forma indirecta junto con la comida en la que se ha depositado plomo.

2.5.3 TRATAMIENTOS TRADICIONALES PARA LA ELIMINACIÓN DE PLOMO EN EFLUENTES INDUSTRIALES.

Los efluentes industriales se han tratado tradicionalmente mediante una combinación de procesos físico-químicos como la floculación, precipitación y filtración y procesos biológicos como el de lodos activados. Sin embargo, estos procesos no consiguen reducir la concentración de los metales pesados, en unos límites inferiores a los permitidos por la legislación. Además estas tecnologías, no consiguen proveer una diferenciación clara en su composición, con lo cual se hace difícil reciclar o reutilizar los subproductos y como consecuencia los lodos suponen un problema añadido para su deposición final (Hernández, 2008).

Algunas de las tecnologías utilizadas en la separación de plomo de efluentes industriales se presentan a continuación:

a. Precipitación con hidróxido

El método más utilizado para la eliminación del plomo presente en efluentes industriales es la precipitación en forma de hidróxido, añadiendo sosa cáustica (NaOH) o cal (CaO) para obtener un pH alcalino. Se suelen añadir sulfato de hierro y de aluminio como coagulantes. Este método es muy efectivo cuando en el efluente no hay materia orgánica, pues los compuestos orgánicos de plomo no precipitan (Hernández, 2008).

Sin embargo cuando se utiliza este método surgen diversos problemas (Moo-yeal, *et al.*, 1998 citado por Hernández, 2008) como los siguientes:

- Rango de pH limitado, comportando una baja eficiencia de eliminación cuando dos o más metales pesados se encuentran en el mismo efluente.
- Generación de grandes volúmenes de lodo y poco filtrables, debido a la naturaleza gelatinosa de los hidróxidos
- Altos costes económicos, pues después de la precipitación se requiere neutralizar las aguas.

b. Adsorción

Los tratamientos de adsorción en distintas etapas dan también muy buenos resultados en la disminución de la concentración de plomo (Santos et al. 2003 citado por Hernández, 2008). Estos métodos utilizan adsorbentes sólidos como la arena, la sílica, el carbón y la alúmina, para eliminar plomo de sistemas acuosos, procedente de industrias del proceso de baterías.

Hernández (2008) menciona que el proceso de adsorción implica la transferencia de una sustancia de una fase a la acumulación o concentración en la superficie de otra. El fenómeno de adsorción es distinto del de absorción, proceso en el cual la sustancia transferida de una fase a otra (por ejemplo líquida), interpenetra en la segunda fase para formar una “disolución”. El término general de “sorción”, engloba ambos procesos. Así mismo menciona que hay dos tipos de adsorción:

La adsorción física está causada principalmente por las fuerzas de Van der Waals y electrostáticas, dándose éstas entre las moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Estos adsorbentes están caracterizados principalmente por las propiedades de la superficie, como su área superficial y polaridad. El ion es adsorbido por el sólido dependiendo de la carga relativa entre ambos. Este proceso puede ser lento o rápido, dependiendo mucho de la composición del adsorbente, del adsorbato y de la temperatura.

La adsorción química o quimiadsorción es debida a fuerzas de naturaleza química, como por ejemplo compartiendo electrones entre el contaminante y el sólido formando enlaces. Fundamentalmente es un proceso que depende de la temperatura, de la naturaleza química del sólido y de la concentración de la especie.

El volumen del material adsorbente requerido aumenta con la carga de soluto o adsorbato; de este modo a altas concentraciones de soluto, las dimensiones que adquiriría el equipo de adsorción harían que estos procesos fueran irrealizables económicamente. Las aplicaciones de esta tecnología están limitadas a niveles de contaminante en un rango de concentración del orden de partes por millón (ppm).

c. Ósmosis inversa

La ósmosis inversa consiste en separar los iones metálicos del efluente haciéndolos pasar a través de una membrana semipermeable a alta presión, de forma que los iones metálicos queden retenidos en la membrana. Este sistema se utiliza en algunos lugares para potabilizar agua, a parte de los iones metálicos otros iones como sales y nitratos también son separados por la membrana (Hernández, 2008).

El coste de la ósmosis inversa es elevado, ya que además de necesitar una gran cantidad de energía, requiere una alta inversión inicial y un costoso mantenimiento debido a que las membranas se han de sustituir frecuentemente. Por eso este tratamiento se utiliza fundamentalmente para tratar efluentes pequeños y con baja concentración de metal (Landford, 1990 citado por Hernández, 2008).

2.6 BIOADSORCIÓN: UNA TECNOLOGÍA ALTERNATIVA.

Los procesos de bioadsorción consisten en la utilización de biomasas muertas e inactivas en la captación de metales, ya que poseen biopolímeros con grupos funcionales con afinidad para unir metales presentes en las aguas. Dada la complejidad de la mayor parte de los biopolímeros, en la unión entre los iones metálicos y los biopolímeros pueden intervenir simultáneamente diferentes tipos de procesos fisicoquímicos: intercambio iónico, formación de complejos de coordinación, adsorción física, procesos de microprecipitación, reacciones redox (García *et al.*, 2003). Las ventajas de este proceso son muchas: bajo coste, alta eficacia, minimización de lodos tanto biológicos como químicos, no requiere adición de nutrientes, regeneración del biosorbente y la posibilidad de recuperación del metal (Kratrochvil y Volesky, 1998 citados por Driss, 2010).

El proceso de bioadsorción involucra una fase sólida (biosorbente) y una fase líquida (solvente, que normalmente es el agua) que contiene especies disueltas que van a ser biosorbidas (sorbatos, es decir, iones metálicos). Debido a la gran afinidad del sorbente por las especies del sorbato, éste último es atraído hacia el sólido y enlazado por diferentes mecanismos. Este proceso continua hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato

disuelto y el sorbato enlazado al sólido. La afinidad del biosorbente por el sorbato determina su distribución entre las fases sólida y líquida (Tenorio, 2006).

Los principales grupos ionizables de unión catiónica en los biopolímeros son carboxilo, fosfato y sulfato orgánicos y los grupos ionizables de unión anionica pueden tener lugar por medio de una amplia variedad de compuestos orgánicos basados en nitrógeno. En las proteínas, los grupos amino, imidazol y guanidina son sitios comunes de carga positiva. (García *et al.*, 2003).

Los residuos biológicos se consideran alternativas ideales como biosorbentes de bajo costo para la remoción de metales pesados de aguas residuales debido a que son relativamente rentables y a las capacidades de adsorción bastante eficientes. Uno de estos residuos son los biomateriales de queratina, que se están investigando actualmente como biosorbentes para la eliminación de iones de metales pesados de agua y aguas residuales, son materiales relativamente baratos y abundantes. Se pueden usar diversos biomateriales de queratina, tales como lana, pluma, cabello y cuerno como biosorbentes efectivos, directamente o después de la activación, para eliminar metales pesados debido a sus altos contenidos de grupos funcionales como carboxilo, hidroxilo, amino y grupos que contienen azufre. Estos biomateriales han mostrado gran potencial de eliminación de iones metálicos de una solución acuosa (Zhang, 2014).

2.6.1 BIOADSORCIÓN DE METALES PESADOS

La biosorción de metales por biomasa (materiales naturales de origen biológico) depende principalmente de los grupos funcionales. Los más importantes de estos grupos, incluyen carbonilo (cetona), carboxilo, sulfhidrilo (tiol), sulfonato, tioéter, amina, amina secundaria, amida, imina imidazol, fosfonato y fosfodiéster (Volesky, 2007 citado por Zhang, 2014)

Según la clasificación del metal (Pearson, 1963; Nieboer y Richardson, 1980 citados por Zhang, 2014), la afinidad del metal para los ligandos (Cuadro 3). El símbolo R representa un radical alquilo tal como CH₂-, CH₃CH₂-, etc. Los iones metálicos de la Clase A prefieren unirse a los ligandos tipo I a través del oxígeno. Los iones metálicos de clase B muestran una alta afinidad por los tipos III de ligandos, pero también forman fuertes

enlaces con el tipo II de ligandos. Los iones metálicos limítrofes podrían unirse a estos tres tipos de ligandos con diferentes preferencias.

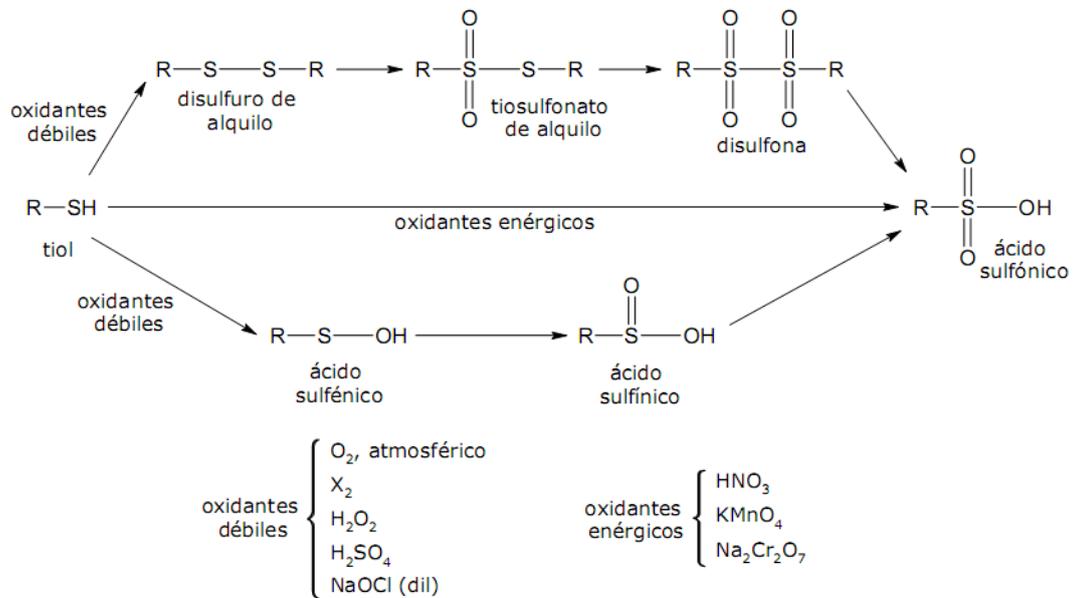
Cuadro 3: Ligandos presentes en sistemas biológicos y clases de metales

Ligand class	Ligands	Metal classes
I: Ligands Preferred to Class A	F ⁻ , O ²⁻ , OH ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , ROSO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Class A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Cs, Ba, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lanthanides, Actinides
II: Other Important Ligands	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N, =N-, -CO-N-R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁺	Borderline ions: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: Ligands preferred to Class B	H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ As	Class B: Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

FUENTE: Remacle, 1990 citado por Zhang, 2014.

De acuerdo con el principio ácido-base duro y blando (principio HSAB), los iones duros que se unen fuertemente a F⁻, como Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ podrían formar enlaces estables con OH⁻, HPO₄²⁻, CO₃²⁻, R-COO⁻ y =C=O que son ligandos que contienen oxígeno. En contraste con los iones duros, los iones suaves, por ejemplo, iones de metales pesados tales como Hg²⁺ y Pb²⁺ forman una fuerte unión con CN⁻, R-S⁻, -SH⁻, NH₂⁻ e imidazol, que son grupos que contienen átomos de nitrógeno y azufre. Los iones duros muestran principalmente la naturaleza iónica de la unión, mientras que los iones suaves presentan un grado más covalente (Wang y Chen, 2009 citado por Zhang, 2014). Los iones metálicos límite o intermedios tales como Zn²⁺ y Co²⁺ son menos tóxicos y pueden actuar como iones duros o blandos dependiendo de la naturaleza de los grupos químicos o ligandos presentes y dependiendo de su especiación en fase líquida.

Por otra parte, el proceso de pelambre de la curtiembre genera residuos de pelos en los cuales el enlace cruzado disulfuro de la cistina está roto lo que genera la formación de dos grupos sulfhidrilo o tiol, lo que permite que el pelo se desprenda más rápido de la piel (Pace y Michelsen, 1974). Este grupo tiol es muy reactivo y se oxida muy fácilmente generando diferentes productos de oxidación (Sardi, 2011) como se muestra en el siguiente gráfico:



Estos productos de oxidación pueden servir de sitios activos de unión de metales pesados. Así, las especies químicas de plomo muestran una alta afinidad hacia grupos que contienen azufre (Ochiai, 1985 citado por Goel *et al.*, 2005).

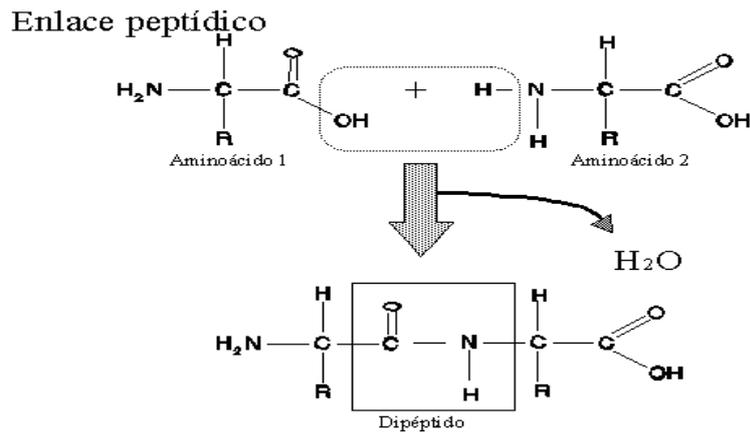
2.6.2 RESIDUOS DE PELOS COMO MATERIAL BIOADSORBENTE

a. Características generales de la queratina

El pelo es una fibra natural consistente de una larga cadena de aminoácidos (Powitt, 1967 citado por Pace y Michelsen, 1974). Más de 20 aminoácidos son conocidos a existir en el pelo. Un aminoácido tiene la formula general:

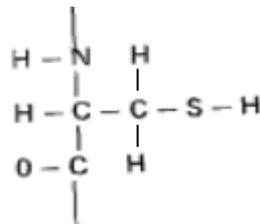


Los grupos amino y carboxilo están unidos en el mismo átomo de carbono, en el grupo R. Estos aminoácidos están enlazados a cada otro en una larga cadena polipeptídica a través del enlace peptídico entre el grupo amino y el grupo carboxilo de aminoácidos sucesivos. Este enlace peptídico es formado con la eliminación de agua entre los 2 grupos, como se muestra a continuación:

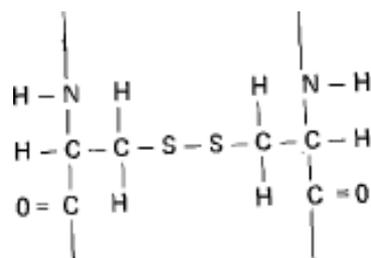


La queratina constituye el componente principal de las capas más externas de la epidermis de los vertebrados y de otros órganos derivados del ectodermo como; pelos, uñas, plumas y cuernos (Salinas, 2010).

Pace y Michelsen (1974) mencionan que la Queratina es formada por un proceso conocido como queratinización, el cual envuelve la conversión de la proteína subepidermal. Estas proteínas son esencialmente polipéptidos de cadena larga los cuales contienen cisteína en la estructura de la cadena. La cisteína es un aminoácido en el cual el grupo R es CH₂SH. La cisteína se muestra como esto aparece en una cadena polipeptídica como sigue:



Durante el proceso de queratinización, los átomos de sulfuro de las cisteínas en las cadenas polipeptídicas adyacentes son oxidados para formar enlaces cruzados de disulfuro entre las cadenas. El producto de la combinación de los 2 grupos de cisteína es llamada cistina. Esto se muestra en lo siguiente:



El enlace cruzado disulfuro en la queratina da la fuerza y la estabilidad necesaria al pelo y es el mayor factor que contribuye a la insolubilidad de este en muchos solventes.

La queratina exhibe la presencia de una gran concentración de cistina en comparación con los otros aminoácidos, el cual contiene azufre, contribuyendo en gran medida a la estabilidad de la fibra. Un alto contenido de cistina es la más importante propiedad que diferencia a las queratinas de otras proteínas estructurales tales como colágeno y elastina (Korniłłowicz-Kowalska *et al.*, 2011, Ghosh *et al.*, 2014, Zhang, 2014; Gacén, 1970). Sin embargo, la queratina contiene también un alto contenido de glicina, prolina, serina, aminoácidos ácidos, treonina y leucina; y un bajo contenido de lisina, histidina y metionina y la ausencia de triptófano (Korniłłowicz-Kowalska *et al.*, 2011). Esto se puede ver en el siguiente cuadro:

Cuadro 4: Composición de Aminoácidos de un pelo humano completo

Amino acid	Whole hair ($\mu\text{mol/g}$)
Cysteic acid	32
Aspartic acid and asparagine	399
Threonine	554
Serine	967
Glutamic acid and glutamine	916
Proline	588
Glycine	437
Alanine	347
Valine	405
Half-cystine	1435
Methionine	13
Isoleucine	174
Leucine	457
Tyrosine	158
Phenylalanine	124
Lysine	196
Histidine	62
Arginine	466

FUENTE: Zhang, 2014.

La queratina es una proteína fibrosa con una estructura terciaria. Es decir, la cadena macromolecular con estructura primaria (o secuencia de aminoácidos unidos por enlace peptídico) (Figura 4), se pliega sobre sí misma, adquiriendo tres dimensiones. A medida que la cadena de aminoácidos de queratina se va ensamblando, empiezan a tener lugar

interacciones entre los diversos aminoácidos de la cadena. Pueden formarse puentes de hidrógeno, entre el hidrógeno del amino de un aminoácido y el oxígeno del carboxilo de otro. Esto genera una estructura que puede ser de tipo helicoidal, llamándose así proteína α -hélice o de forma laminar o lámina- β . Luego debido a la interacción de los grupos R de los aminoácidos, la cadena polipeptídica se pliega determinando una intrincada estructura tridimensional (Salazar, 2013).

Los protómeros (espirales de α hélice) de queratina se unen entre sí para formar dímeros. El dímero es el primer precursor de la gran molécula de la queratina en el que entran en juego varias proteínas. La unión no tiene lugar de cualquier manera, sino de una forma muy concreta: una subunidad ácida se unirá con una subunidad básica. Posteriormente, dos dímeros se unirán entre sí para formar tetrámeros. Multitud de tetrámeros se unen entre sí, unos detrás de otros, dando lugar a los protofilamentos, varios protofilamentos se unen entre sí, en grupos de unos cuatro protofilamentos, formando una protofibrilla, a partir de estas protofibrillas bien cohesionadas se formarán las grandes moléculas de queratina uniéndose muchas subunidades y torsionándose formando un trenzado (Salazar, 2013) (Figura 5).

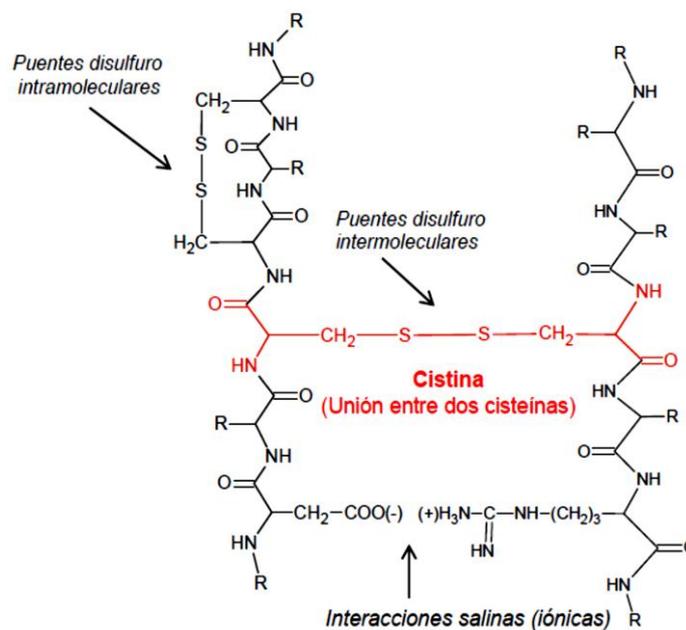


Figura 4: Estructura primaria de la queratina

FUENTE: Fernández, 2016.

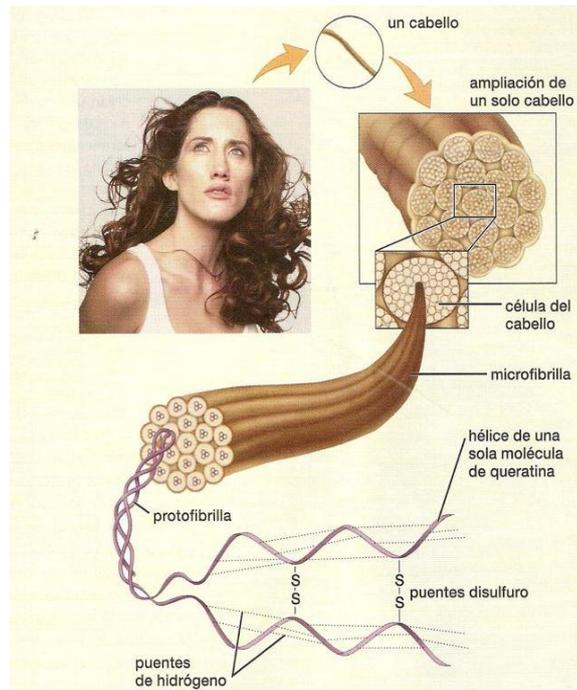


Figura 5: Proteínas fibrosas: el cabello

FUENTE: <http://med.se-todo.com/himiya/15191/index.html>

b. Mecanismos de eliminación de contaminantes

Los mecanismos por los cuales las materias queratínicas eliminan contaminantes de una solución o de la atmósfera, se basan en una combinación de fisiosorción y quimiosorción. Fisiosorción se refiere a la retención de los contaminantes en una red porosa o en la superficie de las materias queratínicas. Quimiosorción ocurre en presencia de funcionalidades químicas en las proteínas de queratina. Especialmente, los principales grupos funcionales incluyendo enlaces péptidos y las cadenas laterales de los residuos de aminoácidos ofrecen sitios químicos activos para la eliminación de iones metálicos y compuestos volátiles orgánicos tales como formaldehído (Aluigi et al., 2011 citados por Ghosh y Collie, 2014). Materiales de queratina dura son altamente organizados a escala molecular proteica que puede limitar la accesibilidad de los sitios reactivos. Cambios estructurales en estos materiales debido a los tratamientos químicos, en particular los que interrumpen la organización molecular, juegan un papel significativo en la absorción de contaminantes. Lana natural y la pluma tienen estructuras regulares α -hélice y β -hoja, que se convierten en una estructura espiral aleatoria mediante la interrupción de la red de enlaces y la estructura de proteínas, utilizando caotropos (Figura 6). Una espiral aleatoria

es una estructura más suelta de la proteína y por lo tanto más sitios están disponibles para la adsorción del contaminante (Jin et al., 2013 citados por Ghosh y Collie, 2014).

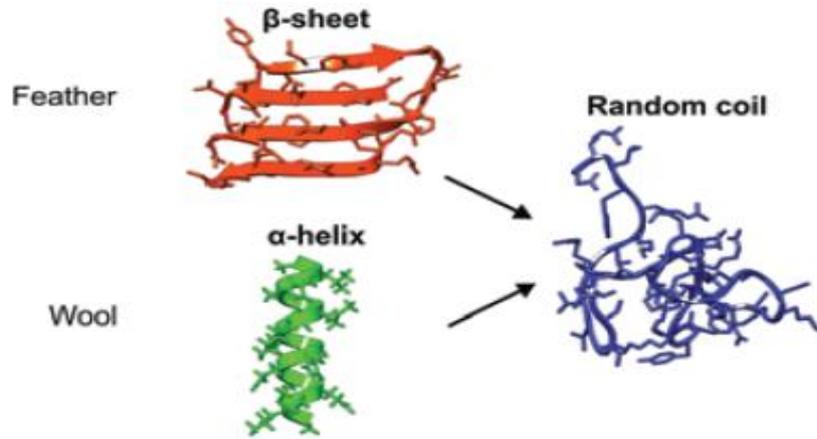


Figura 6: La estructura espiral aleatoria de queratina extraída químicamente comparado con estructuras α -hélice y β -hoja de queratina natural.

FUENTE: Ghosh y Collie, 2014.

Por otra parte, la queratina tiene un punto isoeléctrico de 4.5. Esta característica única de la queratina influencia las estructuras y características superficiales de materiales queratínicos y puede afectar las características de adsorción y desorción de los sistemas adsorbentes a través de cambios electrostáticos o interacciones iónicas dependiendo del pH de la solución (Figura 7), (Ghosh y Collie, 2014).

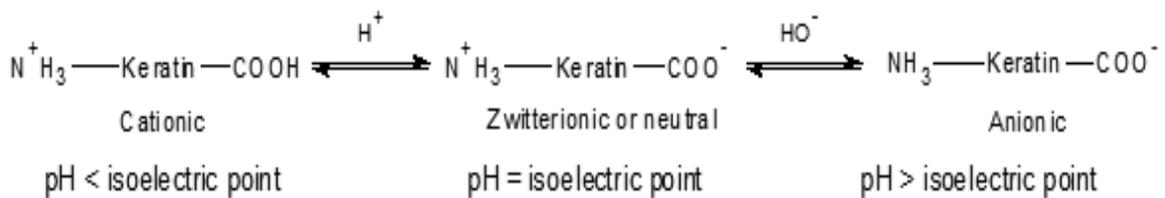


Figura 7: Comportamiento anfótero de moléculas de queratina.

FUENTE: Ghosh y Collie, 2014.

Además, los biomateriales de queratina contienen algunos grupos funcionales primarios que implican carboxilo (R-COOH), hidroxilo (R-OH), amino (R-NH₂) y sulfhidrilo (R-SH), estos grupos funcionales permiten la fuerte atracción de los iones metálicos a las

materias queratínicas, que hacen que estos materiales sean bioadsorbente ideales para eliminación de metales pesados de las aguas residuales (Zhang, 2014).

2.6.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción es el resultado de la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un adsorbente; cuando el adsorbente está en contacto con la molécula específica adsorbida se alcanza, luego de un tiempo, un estado de equilibrio entre la solución y el material adsorbente. En este punto de equilibrio, existe una distribución definida del soluto entre las fases sólida y líquida (López, 2009 citado por Hidalgo, 2010).

Generalmente esta distribución se expresa como la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q); y en función de la concentración del adsorbato en la solución (C) (Dabrowki, 2001 citado por Hawkins, 2012). Esto se conoce como isoterma de adsorción. Comúnmente, la cantidad de soluto adsorbido, q , se incrementa al aumentar la concentración de solución, aunque no siempre en proporción directa o en forma lineal.

Isotermas de adsorción son importantes para describir cómo los solutos interactúan con adsorbentes y para diseñar sistemas de adsorción para el uso práctico o tecnológico. Además, son útiles para describir la capacidad de adsorción para facilitar la evaluación de la viabilidad del proceso de selección de un adsorbente adecuado, y para la determinación preliminar de la cantidad óptima de adsorbente (Mehrasbi *et al.*, 2009 citado por Zamani *et al.*, 2013).

Las isotermas son favorables cuando la curva es convexa y desfavorable si es cóncava. Donde en el primer caso se pueden obtener cargas relativamente elevadas del sólido para una baja concentración de solución. Mientras que en el segundo se obtienen cargas de sólido relativamente bajas y que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho. Además se pueden presentar casos de adsorción irreversible cuando la isoterma es muy favorable, lo cual se observaría como una línea paralela al eje de las abscisas; y en donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos (Inglezakis y Pouloupulos, 2007).

a. Formas de isothermas de adsorción.

La adsorción en un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente (ya que muchos contaminantes se encuentran en solución), pero a su vez es más complejo que en un sistema sólido-gas. Esto se debe a que el solvente podría participar en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) compitiendo con el o los solutos por ocupar los centros activos del adsorbente (Paredes, 2011).

Las isothermas de adsorción en el sistema sólido-líquido se obtienen relacionando la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) versus la concentración del soluto en el equilibrio (C_e).

La clasificación de isothermas más usada para los sistemas sólido-líquidos es la de Giles *et al.* (1960), en la que se propone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por el comportamiento inicial de la isoterma (ver Figura 8). Así tenemos:

- La isoterma tipo L.- son las más conocidas y muchas se le llama isoterma normal o de Langmuir. Representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el sorbente en la fase inicial de la curva, a medida que los sitios específicos de sorción se van ocupando le es más difícil al soluto encontrar un lugar libre para sorberse. Estas isothermas indican: (1) múltiples interacciones entre el soluto y el solvente, (2) fuerte atracción molecular entre las moléculas de soluto y (3) poca competencia entre el soluto y el solvente por los sitios de sorción.
- La isoterma tipo S.- son típicas de sorbentes que tienen alta afinidad por el solvente. El tramo inicial de la curva indica que la sorción del soluto se ve favorecida por su aumento de concentración. Estas isothermas indican: (1) interacción específica entre soluto y sorbente, (2) atracción intramolecular moderada y (3) competencia entre soluto, solvente y las moléculas adsorbidas por sitios específicos de sorción.
- La isoterma tipo C.- se caracterizan por un reparto constante del soluto entre la solución y el sorbente, hasta que todos los sitios de sorción están ocupados.
- La isoterma tipo H.- son muy poco comunes, representan un caso especial de isothermas tipo L. Se observa cuando hay una extremada afinidad entre soluto y sorbente, a bajas concentraciones de soluto, todo o prácticamente todo, queda retenido en el sorbente.

El sub grupo 1 representa los sistemas en la que la monocapa del adsorbato no ha sido completada, probablemente debido a dificultades experimentales. En los sub grupos 2 y 3 se pueden observar unas mesetas que indica la formación de la primera monocapa y el sub grupo 4 indica el desarrollo de una segunda capa. El grupo MAX representa a soluciones que contienen solutos que se asocian en solución, tales como detergentes y cierta clase de colorantes, debido a trazas de impurezas altamente tensoactivas. La concentración del soluto en el sustrato aumenta hasta alcanzar un máximo en el que las interacciones, tipo van der Waals, soluto-soluto superan las interacciones soluto-sustrato haciendo que algo de soluto se desorba, posiblemente en forma de micela solvatada, y retorne a la solución hasta que el equilibrio se alcanza de nuevo.

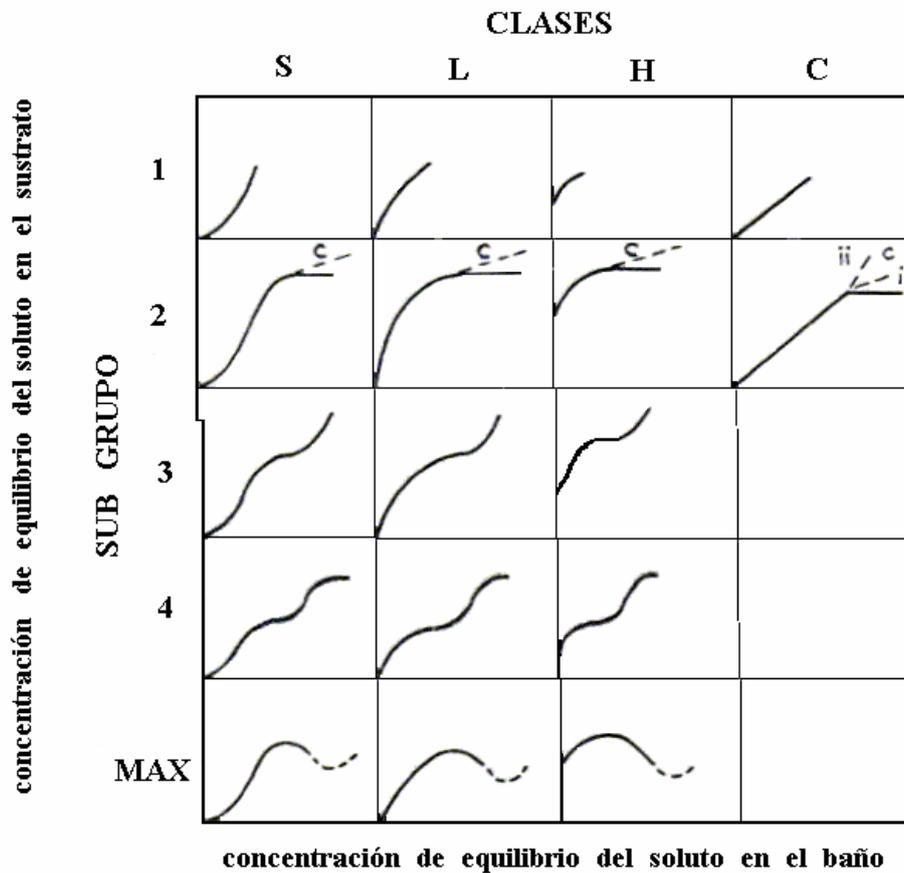


Figura 8: Clasificación de los tipos de isothermas en fase sólido-líquido

FUENTE: Giles et al., 1960.

Para la descripción cuantitativa de los procesos de sorción, las isothermas obtenidas experimentalmente suelen ajustarse a diferentes ecuaciones matemáticas o modelos de sorción, las más usadas son las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich.

b. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente como una función de la concentración del material adsorbido en el líquido con el que está en contacto (Slejko, 1985 citado por Hidalgo, 2010). El modelo de la isoterma de Langmuir asume energías uniformes de adsorción en la superficie sin migración del adsorbato en el plano de la superficie (Dogan, Alkam y Onganer, 2000 citados por Hawkins, 2012). Es decir, que cada sitio puede retener solo una molécula y que no hay fuerzas de interacción entre moléculas adyacentes de las especies adsorbidas. Por ello, la isoterma de Langmuir se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción correspondiente a una completa cubierta monolaminar en la superficie del sorbente.

La ecuación no lineal de Langmuir se expresa como sigue:

$$q_e = \frac{Q_m k_a C_e}{1 + k_a C_e}$$

C_e y q_e , se definen en la siguiente expresión:

$$q_e = (C_i - C_e) * \frac{V}{W}$$

Donde:

q_e = Tasa de biosorción del adsorbato (mg de adsorbato por gramo de biosorbente)

C_i = Concentración inicial del adsorbato en solución (mg/l)

C_e = Concentración final en equilibrio del adsorbato en solución (mg/l)

W = Cantidad de biosorbente agregada (g)

V = Volumen de solución (l)

La isoterma de Langmuir puede ser linealizada como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m k_a} + \frac{1}{Q_m} * C_e$$

Donde:

Q_m =Tasa máxima de retención del adsorbato (mg de adsorbato/g biosorbente)

k_a = constante relacionada con la afinidad del biosorbente por el adsorbato.

Una gráfica de C_e/q_e versus C_e debe indicar una línea recta de pendiente $1/Q_m$ y un intercepto de $1/(Q_m \cdot k_a)$.

Pudiendo evaluarse la isoterma de Langmuir a partir de un factor adimensional R_L , así:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_a C_i}$$

Donde los valores de R_L indican:

$R_L=0$ Sistema isotérmico irreversible.

$0 < R_L < 1$ Sistema isotérmico favorable, siendo

$R = 1$ lineal

$R_L > 1$ desfavorable, debido a que se observa que la sorción del metal no es significativa.

c. Isoterma de Freundlich

Es el modelo más ampliamente utilizado como modelo de isoterma no lineal. Relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Es un modelo riguroso para los casos de sorción en superficies heterogéneas (Hidalgo, 2010).

La ecuación de Freundlich se rige por la fórmula general:

$$q = K C_e^{1/n}$$

La isoterma de Freundlich puede ser linealizada como:

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K$$

Donde:

q = concentración de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g).

C_e = es la concentración del soluto en equilibrio (mg/L).

n = Constante relacionada con la intensidad de sorción del biosorbente en función de su grado de heterogeneidad.

K = Constante de Freundlich relacionada a la capacidad de sorción del biosorbente.

La variación de la forma de la isoterma de Freundlich según el valor de $1/n$ es la siguiente (Delle Site, 2001 citado por Rodríguez, 2009):

- Cuando $1/n = 1$ la isoterma es tipo C
- Cuando $1/n < 1$ la isoterma es tipo L
- Cuando $1/n > 1$ la isoterma es tipo S

Asimismo, cuando el valor de $1/n$ es menor a la unidad esto indica una adsorción normal. En el otro caso, si el valor de $1/n$ es mayor a la unidad indica una adsorción cooperativa (Mohan *et al.*, 1997 citado por Dada *et al.*, 2012).

2.6.4 CINÉTICA QUÍMICA

En el proceso de adsorción, las moléculas de adsorbato se difunden sobre las partículas del adsorbente, para ocupar completamente los sitios activos de adsorción. Esto es debido a la estructura del adsorbente, a la capacidad de adsorción en equilibrio (basado en un tiempo de contacto), es decir, la velocidad con la que la molécula específica pasa de la fase líquida a la fase sólida (López, 2009 citado por Hidalgo, 2010).

La cinética de adsorción describe la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interface sólido-disolución, además su conocimiento permite predecir la velocidad a la cual el contaminante se remueve del efluente tratado, las cuales se determinan por experimentación y no pueden ser inferidas en ningún caso (Pinzón-Bedoya y Vera 2009) y es fundamental para seleccionar las condiciones óptimas de operación en el diseño para el tratamiento de efluentes (Ho *et al.*, 2001, King *et al.*, 2007 citados por Hidalgo, 2010).

A continuación se presentan los tipos de modelos cinéticos empleados en el análisis de procesos de tratamiento por adsorción en medios acuosos:

a. Pseudo-primer orden

El modelo cinético de pseudo-primer orden, descrito por Lagergren, se basa en la premisa de que cada ion metálico es adsorbido por un sitio de adsorción del material adsorbente (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009). Tal modelo se muestra en la siguiente expresión (Nwabanne e Igbokwe, 2008).

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

Donde:

q_e y q_t = son las capacidades de adsorción (mg/g) en el equilibrio y en el momento t , respectivamente.

k_1 = es la constante de adsorción de pseudo-primer orden (L/min).

La ecuación, luego de ser integrada y de aplicársele condiciones límite, es decir, de $t = 0$ a $t = t$ y de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$; se obtiene la expresión linealizada presentada a continuación (Nwabanne e Igbokwe, 2008).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

b. Pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden, descrito por Ho y McKay (1999), asume que el adsorbato es adsorbido en dos sitios activos del material adsorbente, con lo cual se obtiene una mayor correlación del modelo en relación con la representación de los datos experimentales; en comparación con otros modelos cinéticos (Pinzón-Bedoya y Vera, 2009). Este modelo se presenta en la siguiente expresión (Nemr *et al.*, 2008 citado por Hawkins, 2012).

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

Donde:

k_2 : es la constante de adsorción de pseudo-segundo orden (g/ (mg•min)).

q_t : Concentración del material adsorbido (mg/g).

T: tiempo (min).

q_e : Concentración capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g)

La ecuación, luego de ser integrada y de aplicársele condiciones límite, es decir, de $t = 0$ a $t = t$ y de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$; se obtiene la expresión linealizada presentada a continuación (Nemr et al., 2008).

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

La constante de pseudo-segundo orden (k_2) se utiliza para calcular la tasa de adsorción inicial, tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$h = k_2 q_e^2$$

Donde:

- h es la tasa de adsorción inicial (mg/(g•min)).

2.6.5 ADSORCIÓN CONTINUA

a. Columna de lecho fijo

La mayor parte de los estudios sobre biosorción que aparecen en la bibliografía se han realizado en sistemas que trabajan en discontinuo. Sin embargo desde un punto de vista práctico, los procesos de biosorción a gran escala se llevan a cabo en continuo (Vijayaranghavan *et al.*, 2005 citado por Tenorio, 2006).

Cuando el agua residual fluye a través de una columna de un biosorbente, los contaminantes se separan gradualmente y el agua residual se va purificando progresivamente. A esto se le conoce como curva de ruptura (Driss, 2010).

Una curva de ruptura típica es la que se muestra en la figura 9 y representa la relación

entre las concentraciones de ion metálico a la salida y la entrada de la columna frente al tiempo o al volumen circulado. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la sorción. El fluido entra en la columna y circula a través de un lecho que no contiene soluto de forma que, cuando entra en contacto con el sorbente, el soluto es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de iones metálicos. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al sorbente sin soluto) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma cuando el metal ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de metal en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para ese metal, se llega al llamado punto de ruptura t_r , que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna lo que se corresponde con la llamada curva de ruptura (Tenorio, 2006).

Las ordenadas de una curva de ruptura corresponden a la concentración del efluente (C/C_0), y las abscisas corresponden a la duración del flujo a través de la columna; por ejemplo, en horas (ver Figura 9). Con frecuencia las abscisas se expresan también en función de los volúmenes de lecho (BV) de flujo total (Driss, 2010). Los bed volume (BV) se define como: $BV=V_F/V_R$ donde V_F es el volumen de agua que pasa en la columna durante el proceso de adsorción y V_R es el volumen del lecho (Celik *et al.*, 2001).

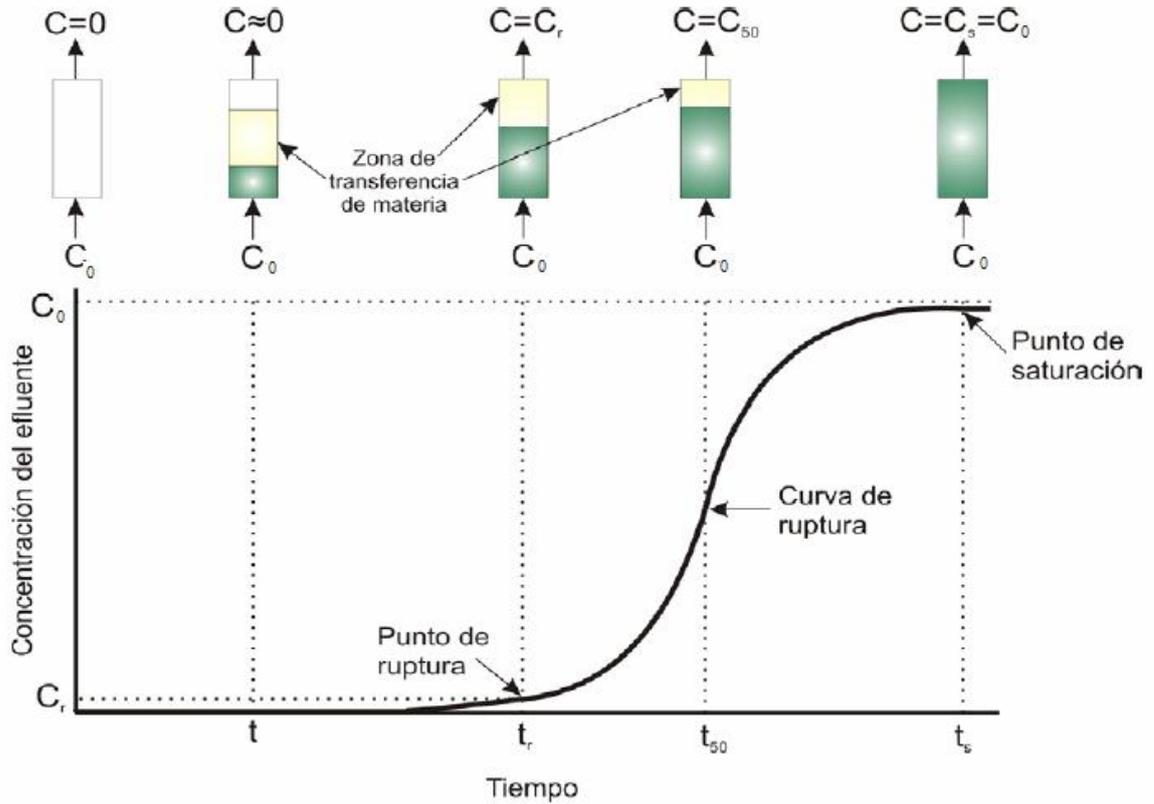


Figura 9: Curva de ruptura de una columna de biosorción

FUENTE: Tenorio, 2006.

Cuando, en la zona de transferencia, el sorbente de la columna queda totalmente saturada, las concentraciones de entrada y salida son iguales. Desde un punto de vista práctico, el tiempo al que ocurre la saturación, t_s , se establece cuando la concentración en el efluente es superior a un valor comprendido entre el 90% y 95% de la concentración inicial.

2.7 MARCO LEGAL DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE EN EL PERÚ

2.7.1 CONSTITUCIÓN POLÍTICA DEL PERÚ

Título I “De la persona y de la sociedad”, en su artículo 2°, inciso 22 indica que, “toda persona tiene derecho: a la paz, la tranquilidad, al disfrute del tiempo libre y al descanso, Así como a gozar de un ambiente equilibrado y adecuado al desarrollo de su vida.”

2.7.2 LEY GENERAL DE SALUD, LEY N° 26842

- a. Título Segundo, Capítulo VIII - De la protección del ambiente para la salud (artículos 103, 104, 105, 106 y 107)

Es responsabilidad del Estado y de las personas proteger el medio ambiente. Toda persona natural o jurídica está impedida de realizar descargas de sustancias contaminantes al medio ambiente, sin antes haber tomado las medidas sanitarias necesarias. A la Autoridad de Salud, como parte del Estado, le corresponde i) dictar las medidas necesarias para prevenir, minimizar y controlar los actos que ocasionen riesgo o daño a la salud de las personas y, ii) normar y vigilar sobre el abastecimiento de agua, alcantarillado, disposición de excretas, reusó de aguas servidas y disposición de residuos sólidos.

2.7.3 LEY GENERAL DEL AMBIENTE, LEY N° 28611

La presente ley en su Título 1, Capítulo 1, Artículo 2° inciso 2, regula las acciones destinadas a la protección y conservación del medio ambiente que deben adoptarse en el desarrollo de todas las actividades humanas. Además señala en el Título 2, Capítulo 4, Artículo 74° que todo titular de operaciones es responsable por las emisiones, efluentes, descargas y demás impactos negativos que se generen sobre el ambiente, la salud y los recursos naturales, como consecuencia de sus actividades. Esta responsabilidad incluye los riesgos y daños ambientales que se generen por acción u omisión; el Artículo 76° señala que el estado promueve que los titulares de operaciones adopten sistemas de gestión ambiental acordes con la naturaleza y magnitud de sus operaciones, con la finalidad de impulsar la mejora continua de sus niveles de desempeño ambiental. En el Art. 119° establece que la gestión de los residuos sólidos, son de responsabilidad del generador hasta

su adecuada disposición final, bajo las condiciones de control y supervisión establecidas en la legislación vigente.

2.7.4 LEY GENERAL DE RESIDUOS SÓLIDOS, LEY N° 27314 y su modificatoria Decreto Legislativo 1065

En el Título 3, Capítulo, Artículo 13° señala que el manejo de residuos sólidos realizado por toda persona natural o jurídica deberá ser sanitaria y ambientalmente adecuado, con sujeción a los principios de prevención de impactos negativos y protección de la salud. En el Título 5, Artículo 37° establece que los generadores de residuos sólidos no comprendidos en el ámbito de la gestión municipal remitirán anualmente a la autoridad de su sector una Declaración de Manejo de Residuos Sólidos en la que se detallará el volumen y características de los residuos, así como el plan de manejo de los residuos sólidos que estiman van a ejecutar en el siguiente periodo.

En el Artículo 10, los residuos sólidos son de competencia municipal siempre que estos sean residuos similares a los de origen comercial y domiciliarios. En el Artículo 16, el generador, en este caso las empresas curtidoras de pieles, las EPS-RS, las EC-RS y el operador es responsable del manejo seguro de los residuos sólidos de ámbito no municipal.

2.7.5 REGLAMENTO DE LA LEY GENERAL DE RESIDUOS SÓLIDOS, DECRETO SUPREMO N° 057-2004-PCM

Según el Artículo 10° las empresas curtidores de pieles deben acondicionar y almacenar de manera segura, sanitaria y ambientalmente adecuada los residuos que se generen en el proceso de producción, previo a su entrega a la EPS-RS o EC-RS o Municipal. El Artículo 16° establece que está permitida la segregación de los residuos en la fuente de generación o instalación de tratamiento operada por una EPS-RS o la municipalidad. Y en el Artículo 18° prohíbe el abandono, vertido o disposición de residuos en lugares no autorizados por la autoridad competente o aquellos establecidos por ley.

Por lo tanto todas las empresas curtidoras de pieles deben considerar realizar el tratamiento o disposición final de sus residuos a través de una EPS-RS que utilice infraestructura de residuos sólidos debidamente autorizada, estas empresas son responsable de adoptar entes

de la recolección, las medidas necesarias para eliminar o reducir las condiciones de peligrosidad que dificulten la recolección, transporte, tratamiento o disposición final de sus residuos

2.7.6 REGLAMENTO DE PROTECCIÓN AMBIENTAL PARA EL DESARROLLO DE ACTIVIDADES DE LA INDUSTRIA MANUFACTURERA, DECRETO SUPREMO 019-1997-MITINCI.

En el presente Decreto Supremo establece: “el titular de cualquier actividad de la industria manufacturera es responsable por emisiones, vertimientos descargas y disposición de desechos que se produzcan como resultado de los procesos efectuados en sus instalaciones, de los daños a la salud o seguridad a las personas, afectos adversos sobre los ecosistemas o sobre la cantidad o calidad de los recursos naturales y, en general, de los efectos o impactos resultantes de sus actividades”.

2.7.7 VALORES MÁXIMOS ADMISIBLES (VMA) DE LAS DESCARGAS DE AGUAS RESIDUALES NO DOMÉSTICAS EN EL SISTEMA DE ALCANTARILLADO SANITARIO, D.S. N° 0.21-2009-VIVIENDA

Los parámetros establecidos como valores máximos admisibles para cada actividad económica por proceso productivo para la descarga de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario son las siguientes:

Cuadro 5: ANEXO N°1

Parámetros	Unidad	Expresión	VMA para descargas al sistema de alcantarillado
Demanda Bioquímica de oxígeno	mg/L	DBO ₅	500
Demanda Química de oxígeno	mg/L	DQO	1000
Sólidos suspendidos totales	mg/L	S.S.T	500
Aceites y grasas	mg/L	A y G	100

Cuadro 6: ANEXO N°2 “Valores Máximos Admisibles”

Parámetros	Unidad	Expresión	VMA para descargas al sistema de alcantarillado
Aluminio	mg/L	Al	10
Arsénico	mg/L	As	0.5
Boro	mg/L	B	4
Cadmio	mg/L	Cd	0.2
Cianuro	mg/L	CN	1
Cobre	mg/L	Cu	3
Cromo hexavalente	mg/L	Cr ⁺⁶	0.5
Cromo total	mg/L	Cr	10
Manganeso	mg/L	Mn	4
Mercurio	mg/L	Hg	0.02
Níquel	mg/L	Ni	4
Plomo	mg/L	Pb	0.5
Sulfatos	mg/L	SO ₄ ⁻²	500
Sulfuros	mg/L	S ⁻²	5
Zinc	mg/L	Zn	10
Nitrógeno amoniacal	mg/L	NH ⁺⁴	80
pH		pH	6-9
Sólidos sedimentables	mL/L/h	S.S	8.5
Temperatura	°C	T	35

FUENTE: El Peruano. 2009. Normas Legales.

III MATERIALES Y METODOS

3.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

A continuación se listan los materiales, reactivos y equipos utilizados para el desarrollo experimental de la presente tesis.

3.1.1 MATERIAL ADSORBENTE DE ORIGEN BIOLÓGICO:

Se colectaron muestras de residuos de pelos de vacuno del proceso de pelambre enzimático y convencional de la industria curtiembre, siendo estas de 2 Kg para cada uno. Estos residuos fueron donados por la empresa HELIANTHUS SAC, situada en el distrito de Chorrillos, departamento de Lima.



10(a)

10(b)

Figura 10: (a) Residuos de pelos del pelambre convencional y (b) residuos de pelos del pelambre enzimático de la curtiembre.

3.1.2 REACTIVOS:

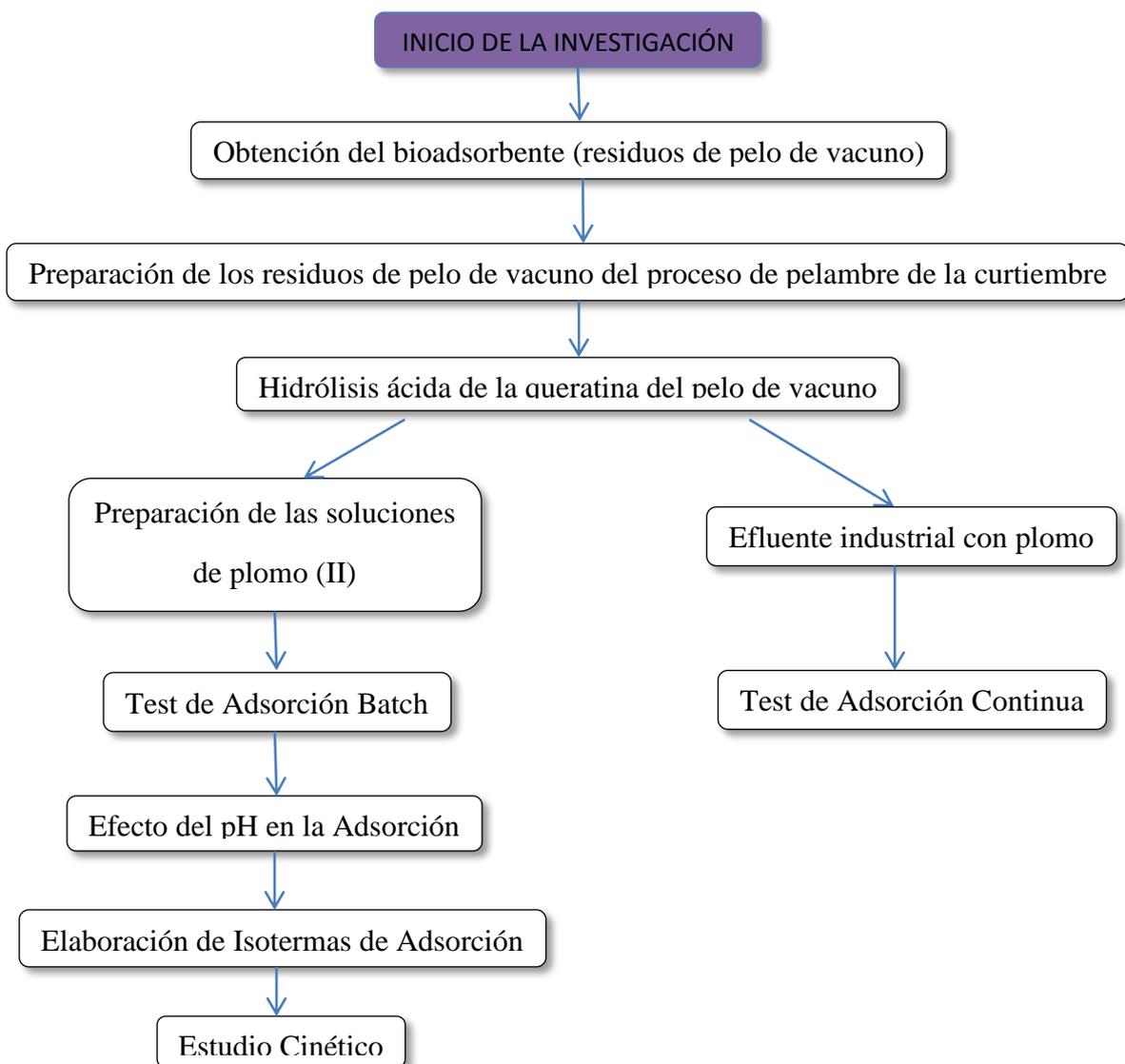
- Ácido clorhídrico (HCL 0.01N y 0.1 N) – (Merck).
- Hidróxido de sodio (NaOH 0.5 N y diluido) – (J.T. Baker).
- Acetato de plomo [(CH₃-COO)₂ Pb] – (Merck).
- Ácido nítrico concentrado (HNO₃) – (Merck).
- Ácido muriático (28% de HCL, densidad: 1,14 g/ml).
- Sulfato de amonio.
- Tandestal[®] BASE.
- Tanplex[®] FLA.
- Agua destilada.

3.1.3 EQUIPOS

- pH-metro modelo inoLab pH Level 1, marca WTW.
- Agitadores magnéticos modelo HI 200M, marca HANNA.
- Balanza analítica modelo CP124S, marca Sartorius.
- Estufa de secado modelo 600, marca Memmert.
- Microscopio binocular, marca Olympus.
- Cámara ocular digital, marca DINO-EYE.
- Botal.
- Materiales de laboratorio.

3.2 METODOLOGÍA

En el siguiente diagrama se presenta el proceso experimental llevado a cabo en este trabajo:



A continuación se describe la metodología seguida, la instalación experimental utilizada, así como las condiciones de operación empleadas en cada serie de experimentos.

3.2.1 PREPARACIÓN DE LOS PELOS DE VACUNO DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO Y CONVENCIONAL DE LA CURTIEMBRE

Los residuos de pelo del proceso de pelambre enzimático y convencional que se usó como bioadsorbente se lavó con 100% de agua a 28°C (2 L), 5% de sulfato de amonio (0,1 Kg) y 0.5% de Tandestal BASE (0,01 Kg) por un tiempo de 10 minutos con el fin de desencalar y bajar el pH 12 que tenían. Después del tiempo se observó que los residuos absorbieron el agua, agregándoles más agua y que el pH no había bajado hasta el pH neutro (pH=7), entonces se les agrego 1,0% de Tanplex FLA (0,02 Kg) cada 15 minutos hasta que se consiguió el pH neutro. Luego se lavaron con agua, se escurrieron y finalmente se secaron a temperatura ambiente.

3.2.2 HIDRÓLISIS ÁCIDA DE LA QUERATINA DE PELO DE VACUNO

La hidrólisis ácida de las muestras de pelos se realizó por incubación con HCL 8M (15.1cm³/g pelo) durante 16.5 h (García et al., 2005). El proceso consistió de los siguientes pasos:

- Se preparó una solución de HCl 8M (15,1 cm³/g pelo) para esto se utilizó ácido muriático al 28% de HCl, de densidad 1.14 g/ml, de la cual se tomó 915 ml de ácido muriático y se enraso con agua destilada para obtener un 1 litro de solución 8M.
- Una vez que los pelos del proceso de pelambre de la curtiembre fueron preparados (lavados) se tomó una muestra de 500 gramos de estos, que se secó en una estufa a 40°C durante 24 horas, de esta se tomó 66,23 g de pelos secos. Se tomó esta cantidad por la relación de 15,1 cm³/g pelo es decir 66,23 g de pelo por 1L de solución de HCl 8M.
- Se agregó los 66.23 g de pelos en un recipiente hermético conteniendo la solución de HCl 8M y se dejó que reaccionen durante 16.5 horas.

- Tras el tratamiento de hidrólisis, los pelos se lavaron repetidas veces con agua destilada y luego se secaron a temperatura ambiente. Por último, los pelos se pasaron por el cernidor con el fin de que no se produzcan grumos en la muestra y este homogéneo.

3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO Y CONVENCIONAL ANTES Y DESPUÉS DE LA HIDRÓLISIS POR FTIR

El pelo proveniente del pelambre enzimático (PPE) y el pelo proveniente del pelambre convencional (PPC) fueron analizados antes y después del tratamiento de hidrólisis ácida, utilizando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU IRPrestige-21, en la USAQ de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM y en el Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) de la UNALM, con un espectro de medición entre 4500 a 500 cm^{-1} . La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier es una herramienta útil que puede ser aplicada para determinar la identidad y estados de protonación de grupos funcionales superficiales orgánicos presentes en un sólido, lo que permite conocer la estructura química del adsorbente y que resulta de especial importancia para comprender el proceso de adsorción de los iones metálicos (Yee et al., 2004, Zhou et al., 2005 citados por Lara, 2008). De este modo, se determinó cuáles son los grupos funcionales presentes en el material precursor; así como la desaparición de los mismos y/o aparición de nuevos grupos funcionales en el material modificado (Peralta et al., 2008 citado por Hawkins, 2012).

3.2.4 CARACTERIZACIÓN DEL LOS RESIDUOS DE PELOS DEL PROCESO DE PELAMBRE ENZIMÁTICO POR MICROSCOPIO BINOCULAR ACOPLADO A UNA CÁMARA OCULAR DIGITAL

Los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático sin tratamiento y los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático con tratamiento (antes y después de ser utilizados en la adsorción de plomo), se analizaron utilizando un microscopio binocular Olympus acoplado a una cámara ocular digital DINO-EYE con 5 megapíxeles de resolución. La microscopía es la técnica que permite observar objetos como la estructura de la superficie del bioadsorbente con un microscopio y obtener una imagen aumentada o

amplificada del mismo, y con el acoplamiento de las cámaras oculares DINOEYE se permite obtener unas imágenes microscópicas más nítidas y claras; y la visualización de estas en las pantallas grandes como un ordenador. De este modo, se pudo observar la superficie de los materiales bioadsorbentes y determinar las diferencias entre ellos.

3.2.5 DETERMINACIÓN DEL PLOMO

La determinación de la concentración de Pb (II) para los test de adsorción batch y de adsorción continua se realizó en el laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, aguas y fertilizantes (LASPAF) de la UNALM, utilizando como referencia el método 3310 B (espectrofotometría de adsorción atómica de flama) del Standard Methods (1998).

3.2.6 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES DE PLOMO

Las soluciones se prepararon a partir de dos soluciones concentradas una de 100 mg/L de plomo (II) y la otra de 1000 mg/L de plomo (II). Estas soluciones se prepararon pesando 0,0392 g y 0,3925 g respectivamente de acetato de plomo $[(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \text{Pb}]$, las cuales fueron disueltas en 250 mL de agua destilada cada una. Seguidamente se preparó las soluciones a partir de las soluciones concentradas de acuerdo a la concentración requerida para cada uno de los ensayos de adsorción explicados más adelante.

3.2.7 OBTENCIÓN DEL EFLUENTE

Se tomaron 2 muestras de 20 litros cada una de agua residual de la industria de fabricación de baterías de plomo en Lima Metropolitana, previo a su descarga al alcantarillado público. Las muestras se colectaron en bidones de plástico de 20 L, se preservaron inmediatamente después de la toma de las mismas con ácido nítrico (HNO_3) concentrado a fin de alcanzar un pH menor a 2; generalmente 0.5 mL de HNO_3 conc/L de muestra. El contenido de plomo de la muestra se determinó en el laboratorio de Análisis de Suelos, Plantas, aguas y fertilizantes de la UNALM antes de iniciada el estudio de adsorción continua.

3.2.8 TESTS DE ADSORCIÓN BATCH

3.2.9 EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN

El efecto del pH en la adsorción de plomo se examinó mediante una serie de pruebas en las que se utilizaron soluciones de Pb(II). En estas pruebas, la concentración inicial de Pb^{2+} en las soluciones se mantuvo constante a diferentes valores de pH; con lo cual se pudo determinar el pH óptimo de adsorción. En un vaso de precipitación se colocaron 50 ml de una solución de 1.0 ppm Pb^{2+} . Se ajustó el pH de las soluciones a 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 y 8,0 y a cada una se agregó 0.1 g de residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE) y del pelambre convencional (PTPC). Se reguló el pH de la mezcla con soluciones de HCl y/o Na (OH); y se mantuvo la mezcla en agitación durante 4 horas. Luego se filtró, utilizándose la solución resultante para determinar la capacidad de bioadsorción de plomo en función del pH (Larenas et al., 2008).

3.2.10 ELABORACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Para este estudio se utilizaron soluciones de Pb (II) y se consideró la utilización de los modelos isotérmicos de Langmuir y de Freundlich. En cada caso la metodología consistió en colocar en vasos de precipitación 50 ml de soluciones de Pb^{2+} de 25, 50, 125, 250, 500, 700 y 1000 ppm. A cada solución se agregó 0.1 g de PTPE y PTPC, se ajustó a pH óptimo y se mantuvieron en agitación durante 30 minutos. Posteriormente las soluciones fueron filtradas y la solución resultante se utilizó para evaluar la capacidad máxima de retención ($q_{máx}$) de plomo (Larenas et al., 2008).

3.2.11 ESTUDIO CINÉTICO

La prueba se realizó con una solución de Pb (II), de concentración y pH constante, la cual tuvo diferentes tiempos de contacto con los PTPE, descartándose en esta prueba y en la siguiente los PTPC debido a que en la prueba anterior obtuvieron un valor de capacidad máxima de adsorción de Pb (II) muy bajo. Se colocaron 15 ml de una solución de 3000 ppm Pb^{2+} en vasos de precipitación y se les agregó 0.1 g de PTPE, a las cuales se les reguló el pH con soluciones de HCl y/o Na(OH) a un pH óptimo; y se mantuvieron las mezclas en

agitación por periodos determinados (0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240, 360 y 480 minutos). Cumplidos los tiempos respectivos, las soluciones fueron filtradas y la solución resultante fue analizado para determinar la concentración del metal (Biswas et al., 2007; Nemr et al., 2008; Goswami y Chand, 2005 citados por Hawkins, 2012).



Figura 11: Esquema general de los test de adsorción tipo Batch.

3.2.12 TEST DE ADSORCIÓN CONTINUA

El test de adsorción continua se realizó con la finalidad de determinar el punto de ruptura de los PTPE a través del flujo continuo de un efluente por la columna. Para ello se utilizó una columna de filtrado de plástico de 3.5 cm de diámetro interno, 10.4 cm de altura, una relación diámetro/altura de 0.34 y 100 cm³ de capacidad, en la cual se colocarán 17.9 g de pelos parcialmente hidrolizados, en polvo entre dos tapas de algodón con el fin de impedir escapes de bioadsorbente pero primeramente estos fueron hidratados con agua destilada para saber el volumen que ocupan en la columna siendo esta de 74 cm³ y se operó en forma continua con un efluente de una concentración 0.893 ppm de Pb²⁺ y a pH constante (óptimo), sometido a un flujo de 69.6mL/h. La cual luego se recolecto a la salida de la columna de filtrado, para seguidamente determinar la concentración de Pb²⁺ (García et al., 2005). En esta prueba se descartó el uso de los PTPC debido a lo mencionado anteriormente.

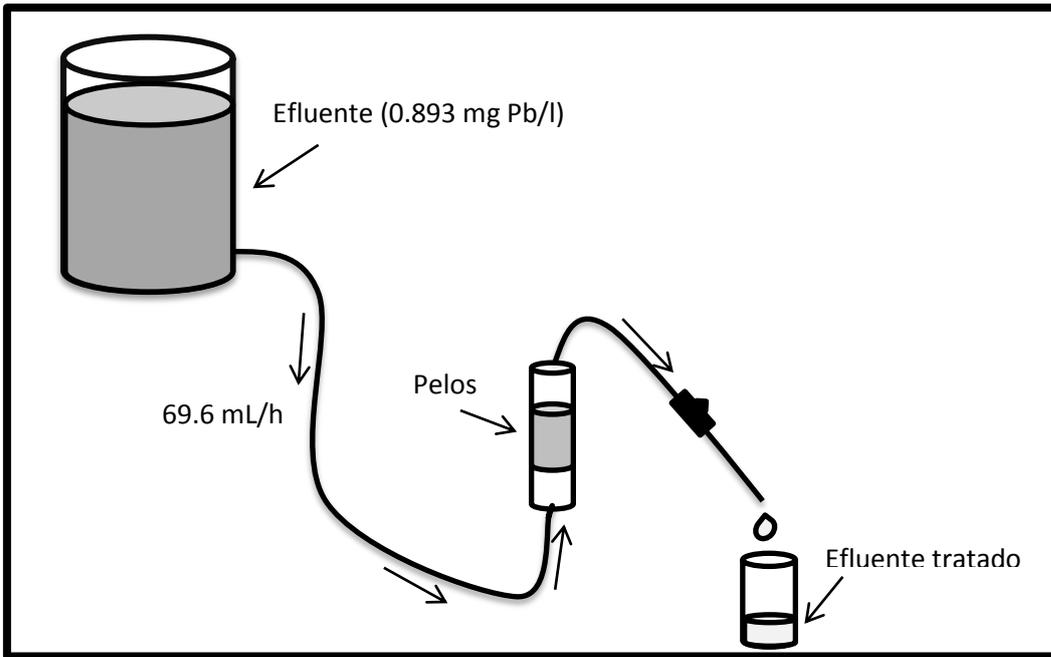


Figura 12: Esquema de la columna de lecho fijo para el test de adsorción continua.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LOS ADSORBENTES

4.1.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A continuación se presentan espectros infrarrojos de residuos de pelos de dos tipos de procesos de pelambre de la curtiembre.

a. Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre enzimático de la curtiembre

El resultado del estudio de los espectros infrarrojos de residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre antes y después del tratamiento con hidrólisis ácida se muestra en la Figura 13 y 14 y en los Cuadros 7 y 8, respectivamente.

En las Figuras 13 y 14 se observan las bandas de adsorción características de la queratina en los picos a 1631.78 (Amida I), 1519.91 y 1516.05 (Amida II) y 1238.30 cm^{-1} (Amida III) y los productos de oxidación de la cistina en las bandas de adsorción a 1072.42 cm^{-1} (monóxido de cistina) y a 1200-1150 cm^{-1} (sulfonatos). Presentándose la amida III y los sulfonatos con mayor intensidad en el espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (Figura 14).

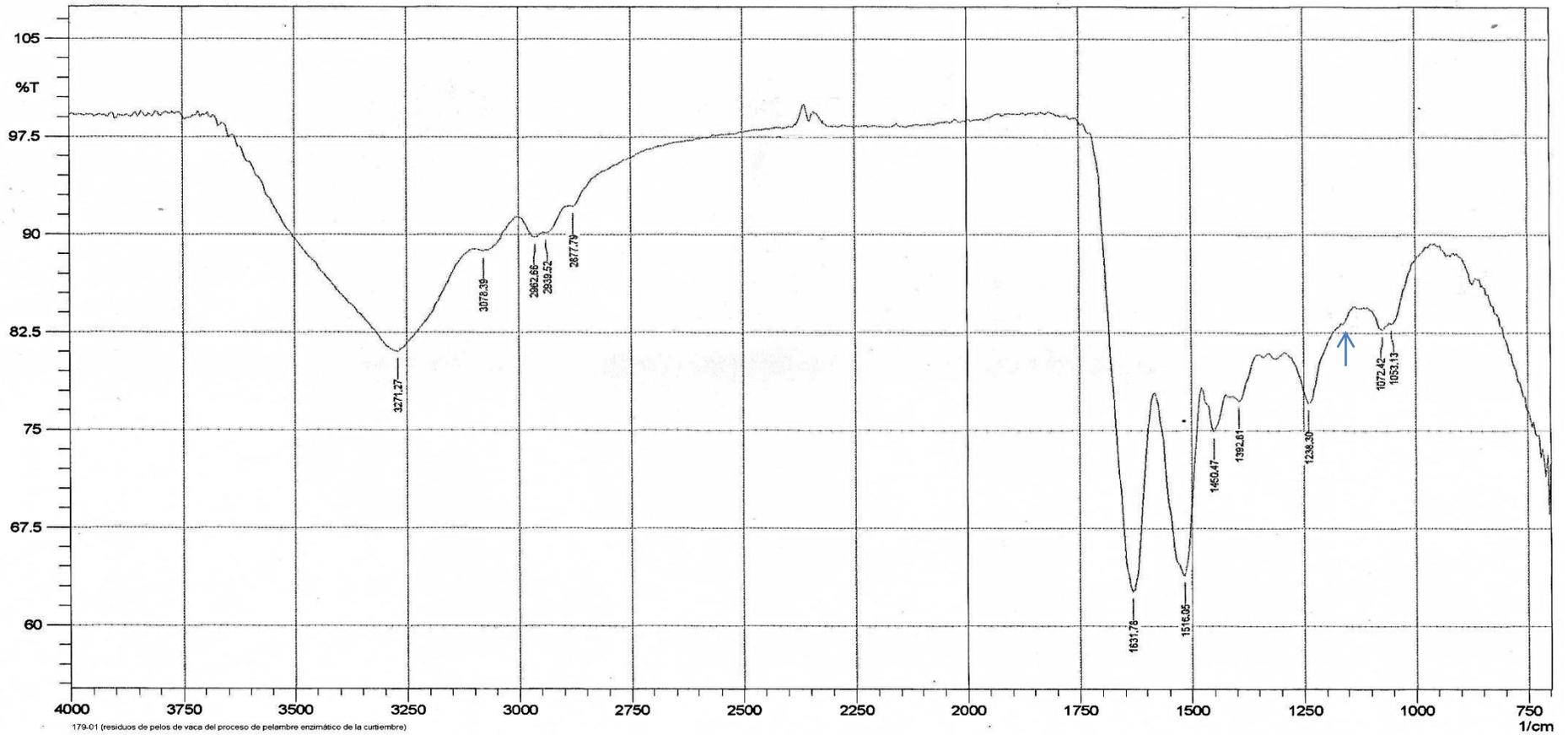


Figura 13: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre

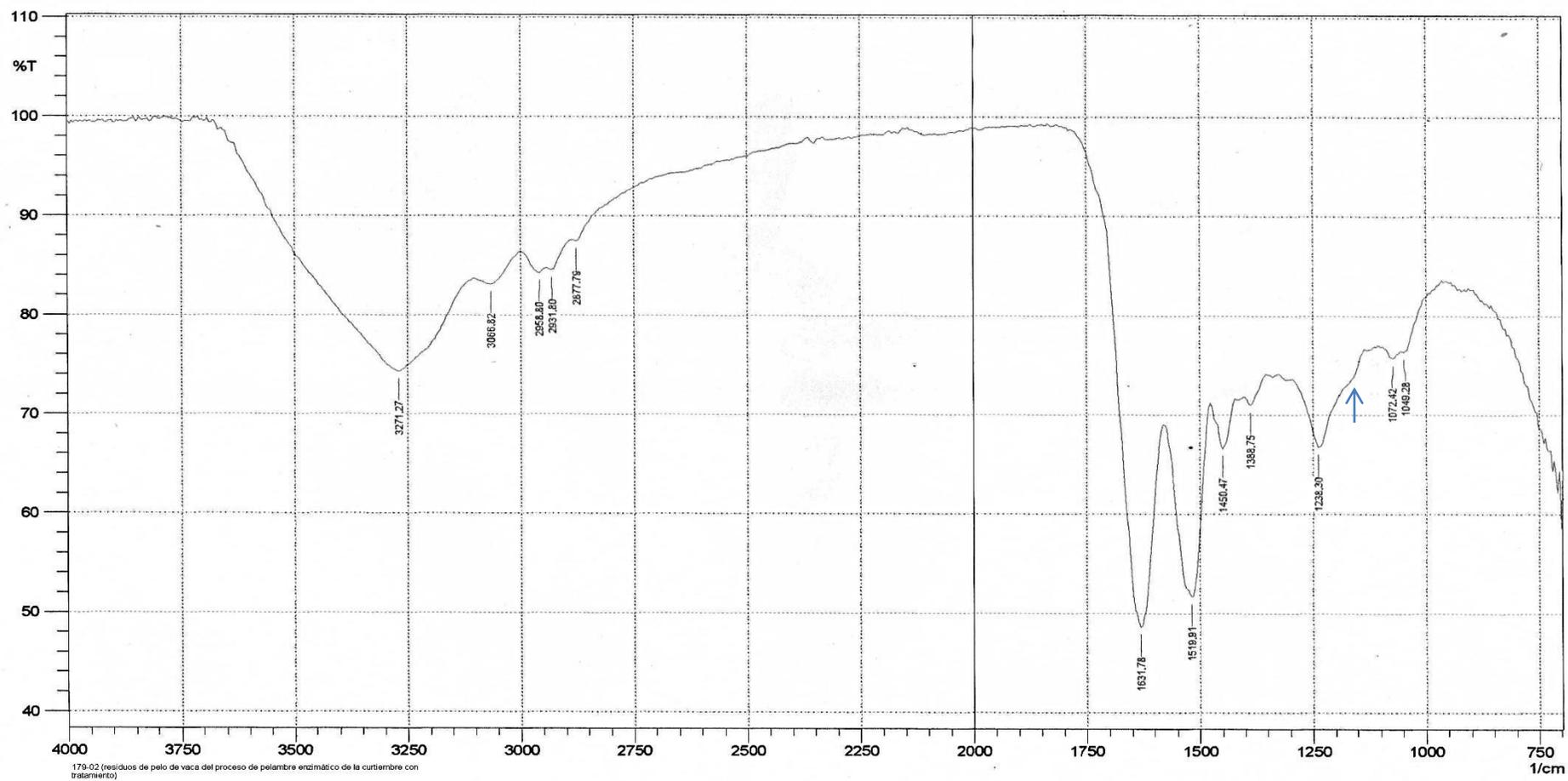


Figura 14: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre

En el Cuadro 7 y 8 se recogen los picos encontrados en los espectros infrarrojos, junto con su posición (número de onda) en cm^{-1} y los posibles grupos funcionales asignados para cada pico (Zhang, 2014).

Cuadro 7: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre enzimático y asignaciones.

Número de onda (cm^{-1}) obtenido	Posibles asignaciones
3271.27	NH extendido
2962.66	C-H extendido, modo asimétrico de $-\text{CH}_3$ y modo simétrico de $-\text{CH}_2-$
2939.52	
2877.79*	$-\text{CH}_3$, doblete debido a la tensión asimétrica y simétrica del C-H
1631.78	Amida I, 80% de extensión de $\text{C}=\text{O}$ y pequeña contribución de la flexión NH
1516.05	Amida II, 60% de extensión de C-N más 40% de NH en flexión plana.
1450.47	Modos de flexión de CH_2 y CH_3
1238.30	Amida III (extensión de N-H)
1200 - 1150	Sulfonato, S-O asimétrico extendido
1072.42	Monóxido de cistina (R-SO-S-R)
1053.13*	Ácidos sulfónicos (R-SO ₂ -OH), tensión simétrica.

FUENTE: Elaborado con base en Zhang, 2014 y Conley*, 1979

Cuadro 8: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático y asignaciones.

Número de onda (cm ⁻¹) obtenido	Posibles asignaciones
3271.27	NH extendido
2958.80	C-H extendido, modo asimétrico de -CH ₃ y
2931.80	modo simétrico de -CH ₂ -
2877.79*	-CH ₃ doblete debido a la tensión asimétrica y simétrica del C-H
2200 - 2150*	Acetileno asimétrico
1631.78	Amida I, 80% de extensión de C=O y pequeña contribución de la flexión NH
1519.91	Amida II, 60% de extensión de C-N más 40% de NH en flexión plana.
1450.47	Modos de flexión de CH ₂ y CH ₃
1238.30	Amida III (extensión de N-H)
1200 - 1150	Sulfonato, S-O asimétrico extendido
1072.42	Monóxido de cistina (R-SO-S-R)
1049.28*	Ácidos sulfónicos (R-SO ₂ -OH) tensión simétrica.

FUENTE: Elaborado con base en Zhang, 2014 y Conley*, 1979

A partir del análisis FTIR de los residuos de pelos del pelambre enzimático antes y después de ser hidrolizados, se encontraron algunos hallazgos:

- Las bandas de adsorción de infrarrojo a 1072.42 y a 1200 - 1150 cm⁻¹ tanto en el pelo tratado del pelambre enzimático como en el no tratado corresponden a diferentes productos de oxidación de la cistina. Los otros picos a 1631.78 (Amida I), 1519.91 y 1516.05 (Amida II) y 1238.30 cm⁻¹ (Amida III) están relacionados con grupos químicos de los aminoácidos típicos constituyentes de la fibra de queratina (Zhang, 2014). Estas bandas de adsorción se encuentran en la región del espectro comprendida entre 1500 a 700 cm⁻¹, conocida con el nombre de huella digital

debido a su utilidad para fines de identificación (Lara, 2008), por lo cual son picos característicos de la queratina.

- Así también, se observan en el espectro infrarrojo del pelo tratado del pelambre enzimático que el pico de la amida III (1238.30 cm^{-1}) es una banda más amplia y de mayor intensidad y que el pico de la amida II (1519.91 cm^{-1}) es de menor intensidad con respecto al espectro IR del pelo no tratado. Por último, aparece un pico débil a $2200 - 2150\text{ cm}^{-1}$ (acetileno asimétrico) solo en el pelo tratado del pelambre enzimático. Con lo que se demuestra que hay cambios en la estructura química del biosorbente bajo la acción de la hidrólisis ácida.
- Se puede relacionar la intensidad de vibración en un espectro infrarrojo con la cantidad de grupos presentes (Lara, 2008). Por lo cual se puede concluir que la disminución en la intensidad de vibración de la amida II en el espectro infrarrojo del pelo tratado del pelambre enzimático está relacionada con una menor cantidad de grupos de ésta.
- El proceso de pelambre produce la ruptura del enlace disulfuro de la cistina ocasionando la formación de grupos tiol en los residuos de pelos. El grupo funcional sulfhidrilo o tiol (RSH) constituye una función química muy reactiva, esta elevada reactividad se debe a la alta nucleofilia de los iones tiolato (RS^-), los cuales existen a concentraciones significativas a valores de pH neutros y débilmente alcalinos. Los tioles se oxidan fácilmente generando productos con diversos estados de oxidación por ejemplo el ácido sulfónico. La cisteína contiene un grupo tiol y puede ser oxidada por un amplio espectro de agentes oxidantes (Sardi, 2011).
- Las sustancias orgánicas que poseen el grupo S-H se absorben débilmente en la región de $2600\text{ a }2550\text{ cm}^{-1}$ ($3,85\text{ a }3,92\text{ }\mu\text{m}$), debido a la vibración de tensión del S-H (Conley, 1979). Esto no se observó en los dos espectros infrarrojos, debido a que el grupo tiol se ha oxidado rápidamente. Lo cual se pudo apreciar en la formación de uno de sus productos de oxidación en los picos a 1053.13 y 1049.28

cm^{-1} que corresponden a los ácidos sulfónicos (Conley, 1979), en ambos espectros infrarrojo (IR).

- La región de bandas de 1180 a 1030 cm^{-1} corresponden a la cistina en la cual se encuentran sus productos de oxidación, así para el caso de nuestro estudio se observó el monóxido de cistina (1072.42 cm^{-1}) y sulfonato (1200 - 1150 cm^{-1}) en ambos espectros infrarrojos (IR). Esto se da debido a que los pelos del pelambre enzimático fueron lavados antes y después de su tratamiento, el contacto con la luz solar, el agua clorada (pelo no tratado) y el agua destilada (pelo tratado) producen la oxidación parcial de la cistina (Zhang, 2014).
- Los bandas de adsorción de infrarrojo de los productos de oxidación como el monóxido de cistina y el ácido sulfónico disminuyen su intensidad en el espectro IR del pelo tratado del pelambre enzimático, sin embargo, el sulfonato aumenta en comparación con el espectro IR del pelo sin tratar.
- Así, el análisis de los espectros infrarrojos indica que hay gran potencial de unión de los metales y los grupos funcionales (hidroxilo, amino, carboxilo y grupos conteniendo azufre como sulfonatos (Zhang, 2014) y ácido sulfónico (Muñoz, 2007)) en la superficie de los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático y en los no tratados, siendo mayor en el primero. Además, los principales grupos ionizables de unión catiónica en los biopolímeros son los carboxilos, fosfatos y sulfatos orgánicos (García *et. al.*, 2003). En términos de la teoría ácido base, el Pb(II) es considerado un ácido blando de Lewis que puede unirse con grupos funcionales que contienen azufre, que se comportan como bases blandas de Lewis. Por lo tanto, los grupos funcionales S=O, que están presentes en el adsorbente, muestran una alta coordinación con metales pesados como el plomo (Valencia y Castellar, 2013).
- Adicionalmente, varios autores indican la importante participación del pico hacia 1650-1630 cm^{-1} en la remoción de plomo y es atribuido a grupos C=O conjugados con N-H en compuestos del tipo amida I (Qi y Xu, 2004; Sheng *et al.*, 2005; Kiran *et al.*, 2005 citados por Lara, 2008).

b. Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre convencional de la curtiembre

El resultado del estudio de los espectros infrarrojos de residuos de pelos del proceso de pelambre convencional de la curtiembre antes y después del tratamiento con hidrólisis ácida se muestra en la Figura 15 y 16 y en los Cuadros 9 y 10, respectivamente.

En las Figuras 15 y 16 se observan las bandas de adsorción características de la queratina en los picos a 1633.40 y 1632.74 (Amida I), 1515.59 (Amida II) y a 1238.31 y 1232.32 cm^{-1} (Amida III), los productos de oxidación de la cistina en las bandas de adsorción a 1076.03, 1073.35 cm^{-1} (monóxido de cistina) y a 1200-1150 cm^{-1} (sulfonatos) y los picos de adsorción a 2958.38 y 2927.82 cm^{-1} (C-H extendido, modo asimétrico de $-\text{CH}_3$ y modo simétrico de $-\text{CH}_2-$). Presentándose las amidas I, II, III, los sulfonatos y los C-H extendido con mayor intensidad en el espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre convencional (Figura 16).

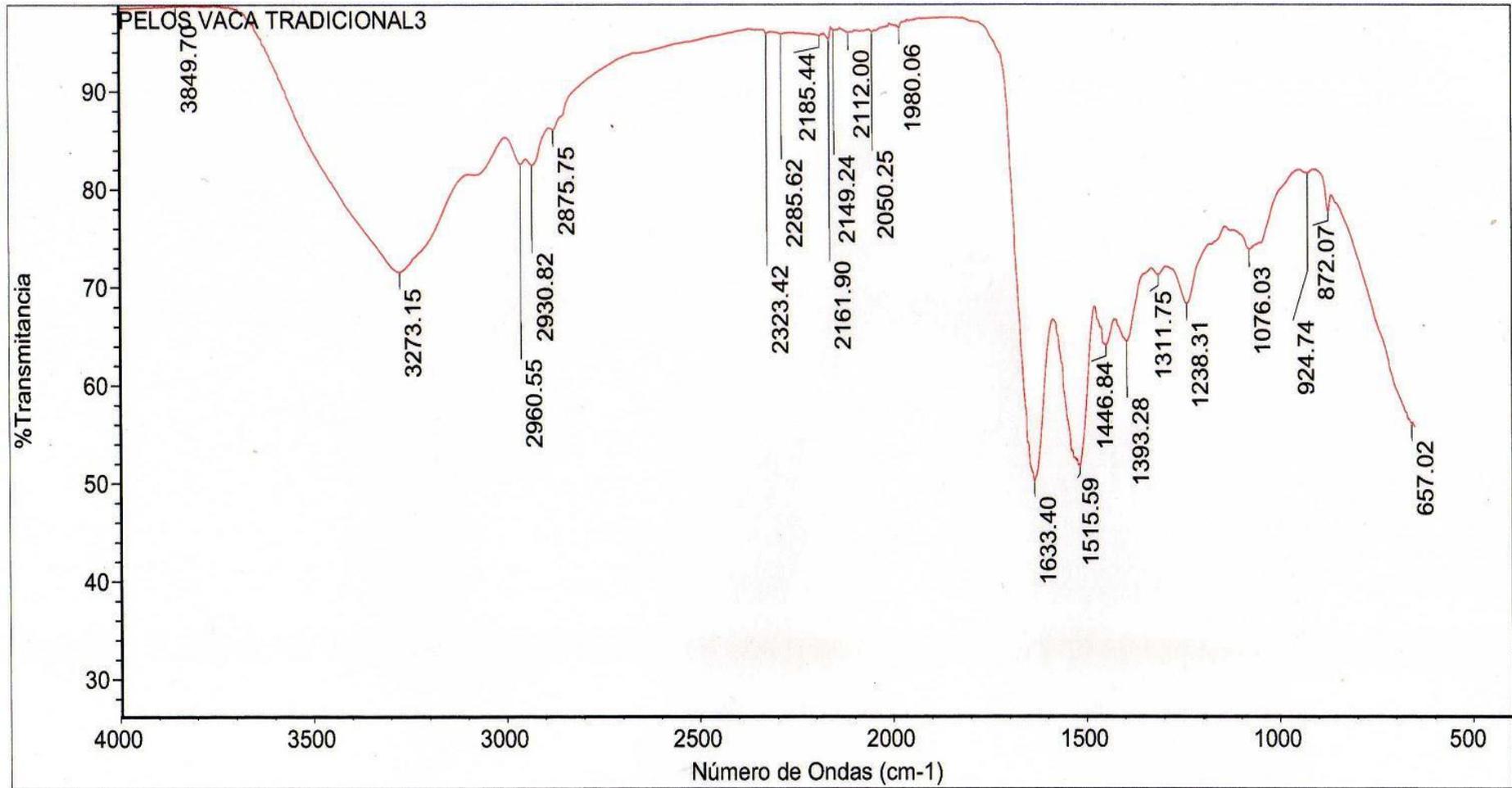


Figura 15: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos del proceso de pelambre convencional de la curtiembre

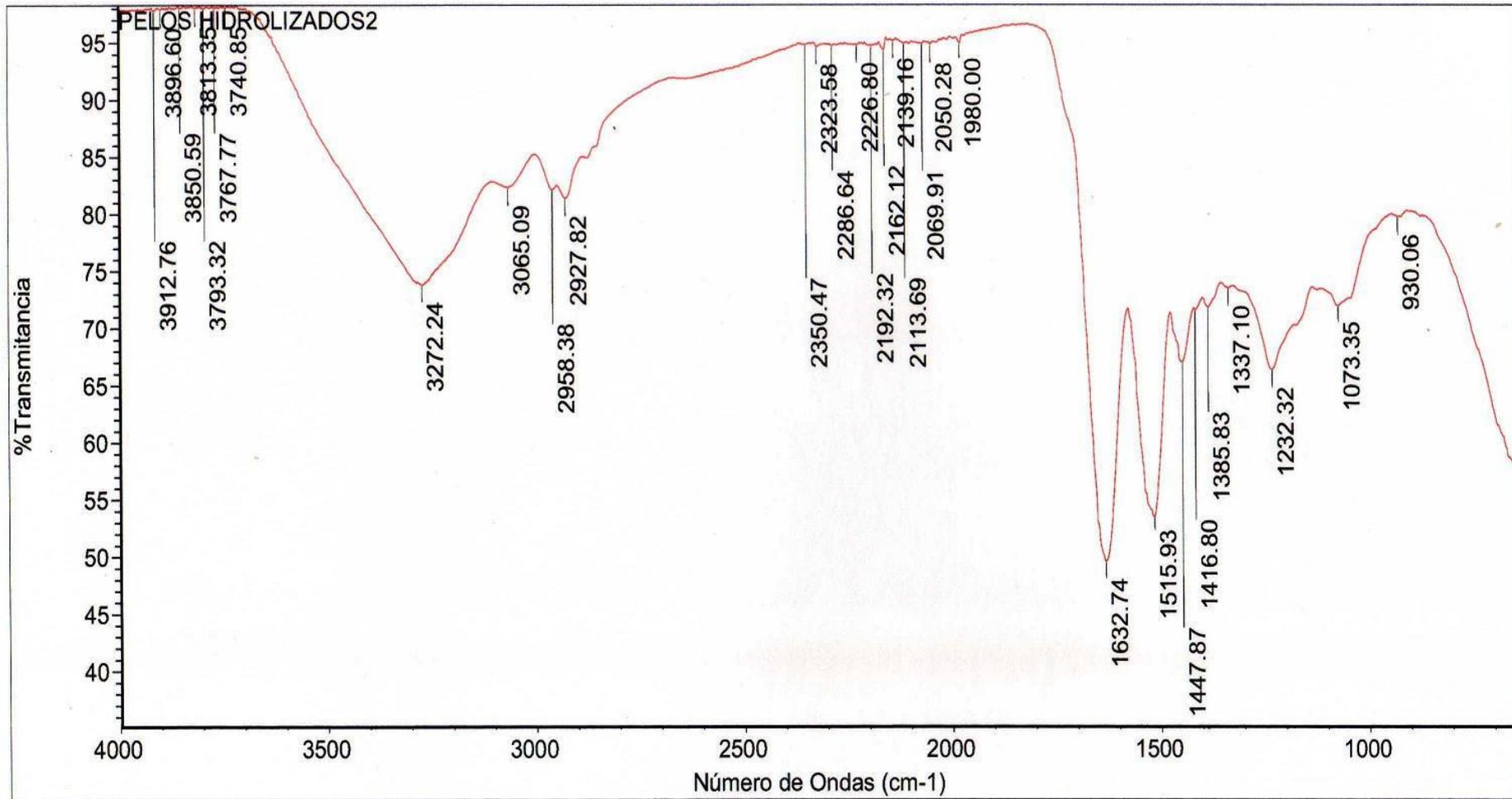


Figura 16: Espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre convencional de la curtiembre

En el Cuadro 9 y 10 se recogen los picos encontrados en los espectros infrarrojos, junto con su posición (número de onda), en cm^{-1} y los posibles grupos funcionales asignados para cada pico (Zhang, 2014).

Cuadro 9: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos del pelambre convencional y asignaciones.

Número de onda (cm^{-1}) obtenido	Posibles asignaciones
3273.15	NH extendido
2960.55	C-H extendido, modo asimétrico de $-\text{CH}_3$ y
2930.82	modo simétrico de $-\text{CH}_2-$
2875.75*	$-\text{CH}_3$, doblete debido a la tensión asimétrica y simétrica del C-H
1633.40	Amida I, 80% de extensión de C=O y pequeña contribución de la flexión NH
1515.59	Amida II, 60% de extensión de C-N más 40% de NH en flexión plana.
1446.84	Modos de flexión de CH_2 y CH_3
1238.31	Amida III (extensión de N-H)
1200 - 1150	Sulfonato, S-O asimétrico extendido
1076.03	Monóxido de cistina (R-SO-S-R)
1076.03 – 1000*	Ácidos sulfónicos (R-SO ₂ -OH), tensión simétrica.

FUENTE: Elaborado con base en Zhang, 2014 y Conley*, 1979

Cuadro 10: Bandas del espectro infrarrojo de los residuos de pelos tratados del pelambre convencional y asignaciones.

Número de onda (cm ⁻¹) obtenido	Posibles asignaciones
3272.24	NH extendido
2958.38	C-H extendido, modo asimétrico de -CH ₃ y
2927.82	modo simétrico de -CH ₂ -
1632.74	Amida I, 80% de extensión de C=O y pequeña contribución de la flexión NH
1515.93	Amida II, 60% de extensión de C-N más 40% de NH en flexión plana.
1447.87	Modos de flexión de CH ₂ y CH ₃
1232.32	Amida III (extensión de N-H)
1200 - 1150	Sulfonato, S-O asimétrico extendido
1073.35	Monóxido de cistina (R-SO-S-R)
1073.35 – 1000*	Ácidos sulfónicos (R-SO ₂ -OH) tensión simétrica.

FUENTE: Elaborado con base en Zhang, 2014 y Conley*, 1979

A partir del análisis FTIR de los residuos de pelos del pelambre convencional antes y después de ser hidrolizados, se encontraron algunos hallazgos:

- Las bandas de adsorción de infrarrojo a 1076.03, 1073.35 y a 1200 - 1150 cm⁻¹ tanto en el pelo tratado del pelambre convencional como en el no tratado corresponden a diferentes productos de oxidación de la cistina. Los otros picos a 1633.40 y 1632.74 (Amida I), 1515.59 (Amida II) y a 1238.31 y 1232.32 cm⁻¹ (Amida III) están relacionados con grupos químicos de los aminoácidos típicos constituyentes de la fibra de queratina (Zhang, 2014). Estas bandas de adsorción se encuentran en la región del espectro comprendida entre 1500 a 700 cm⁻¹, conocida con el nombre de huella digital debido a su utilidad para fines de identificación (Lara, 2008), por lo cual son picos característicos de la queratina.

- Así también, se observan en el espectro infrarrojo del pelo tratado del pelambre convencional que los picos de la amida I (1632.74 cm^{-1}), amida II (1515.93 cm^{-1}), amida III (1232.32 cm^{-1}) son bandas de mayor intensidad con respecto al espectro IR del pelo no tratado. Con lo que se demuestra que hay cambios en la estructura química del biosorbente bajo la acción de la hidrólisis ácida.
- El grupo tiol (S-H) no se pudo observar en los dos espectros infrarrojos, debido a que el grupo tiol se oxida rápidamente. Sin embargo, se pudo observar uno de sus productos de oxidación en la región de 1076.03 a 1000 cm^{-1} , que corresponde a los ácidos sulfónicos, en ambos espectros IR.
- Adicionalmente, se pudo observar los productos de oxidación de la cistina en la región de bandas de 1180 a 1030 cm^{-1} , siendo estos el monóxido de cistina y el sulfonato, en ambos espectros infrarrojos. Esto se debió a que los pelos del pelambre convencional fueron lavados antes y después de su tratamiento, el contacto con la luz solar, el agua clorada y el agua destilada (pelo tratado) producen la oxidación parcial de la cistina (Zhang, 2014).
- La banda de adsorción del infrarrojo del sulfonato se presenta con menor intensidad en los pelos sin tratar del pelambre convencional en comparación con los pelos tratados. Mientras que el monóxido de cistina y el ácido sulfónico se presentan con la misma intensidad en ambos espectros IR.
- Por otro lado, los picos de adsorción a 2958.38 y 2927.82 cm^{-1} (C-H extendido, modo asimétrico de $-\text{CH}_3$ y modo simétrico de $-\text{CH}_2-$) aumentan de intensidad en el espectro IR de los residuos de pelos tratados del pelambre convencional en comparación con el espectro IR de los pelos sin tratar. Esta presencia mayor de estos grupos pudo deberse por la ruptura del enlace peptídico por el tratamiento de hidrólisis ácida, el cual genero la formación de un ácido carboxílico y una sal de amonio que contenía estos grupos, convirtiéndose estos últimos en un sitio no reactivo, lo que podría influir en la menor capacidad de adsorción de plomo (II) por los residuos de pelos tratados del pelambre convencional.

- Finalmente, comparando los espectros infrarrojos de los residuos de pelos antes y después del tratamiento de los dos tipos de pelambre, se puede observar que las bandas de adsorción a 2958.38 y 2927.82 cm^{-1} (C-H extendido, modo asimétrico de $-\text{CH}_3$ y modo simétrico de $-\text{CH}_2-$) son de mayor intensidad en el espectro IR de los residuos de pelos tratados del pelambre convencional en comparación con los otros tres espectros infrarrojos. Además, se observa que la intensidad de la amida III es mayor en el espectro infrarrojo de los pelos tratados del pelambre enzimático en comparación con los otros tres espectros IR.

4.1.2 MICROSCOPIO BINOCULAR OLYMPUS ACOPLADO A UNA CÁMARA OCULAR DIGITAL DINO-EYE:

Aparte de la estructura química, la morfología de una biomasa también juega un papel importante en el proceso de biosorción (Zhang, 2014). La Figura 16 muestra las micrografías de los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático no tratados, de los tratados (hidrólisis ácida) y de estos últimos después del proceso de adsorción del plomo. Como se puede observar, la topografía de la superficie de los residuos de pelos del pelambre enzimático no tratados y tratados es ligeramente diferente (Figura 17, (A) y (A¹) y (B) y (B¹) respectivamente). Estos últimos mostraron una apariencia “irregular”, probablemente debido al tratamiento de hidrólisis ácida. La superficie más áspera de estos, resulta en un aumento del área superficial, que actúa estimulando la biosorción de iones metálicos (Zhang, 2014). Además, la adsorción de Pb(II) en los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático cambió significativamente la morfología de estos, como puede verse por comparación de las imágenes (B) y (B¹) y (C) y (C¹) (residuos de pelos tratados antes y después de la adsorción del metal, respectivamente) de la Figura 17. La superficie presentó una apariencia rugosa o granular después del proceso de adsorción. Esto probablemente debido a la unión del Pb(II) a los grupos funcionales presentes en la superficie de estos residuos.

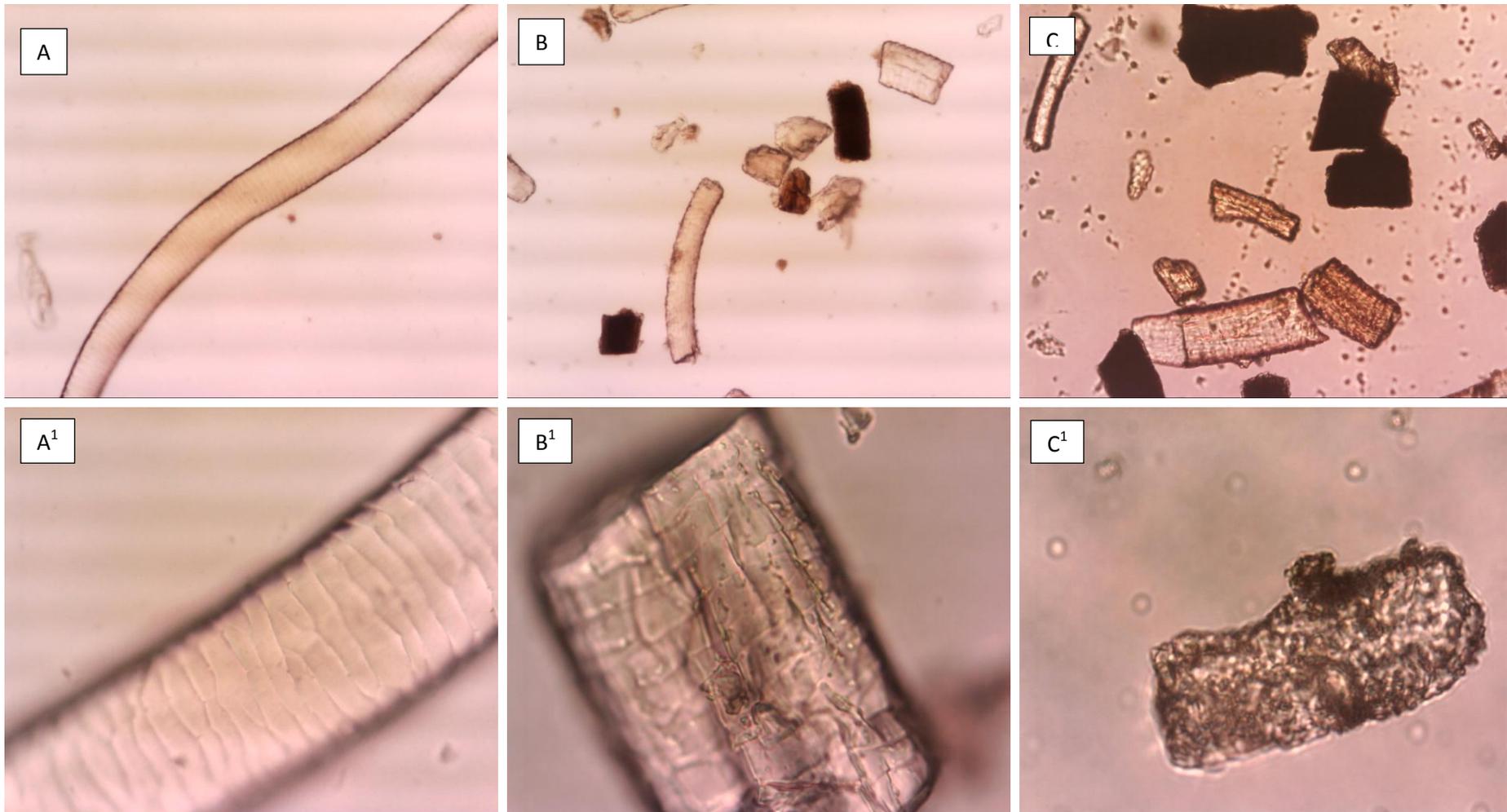


Figura 17: Micrografías de microscopio binocular acoplado a cámara DINO-EYE de residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático: (A) y (A¹) corresponden a estos propiamente dichos; (B) y (B¹) corresponden a los residuos de pelos tratados; y (C) y (C¹) corresponden a los residuos de pelos tratados después de la adsorción del metal. Se realizaron con un aumento de 40x para A, B y C; y de 400x para A¹, B¹ y C¹.

4.2 TESTS DE ADSORCIÓN BATCH

4.2.1 EFECTO DEL PH EN LA ADSORCIÓN

El efecto del pH se estudió en un rango de 3 a 8 en condiciones constantes. En el cual se determinó que el pH en el que se produce la mayor remoción de Pb (II) por los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre (PTPE) está en el rango de 5 a 7, considerándose el pH 7 como óptimo (ver Figura 18).

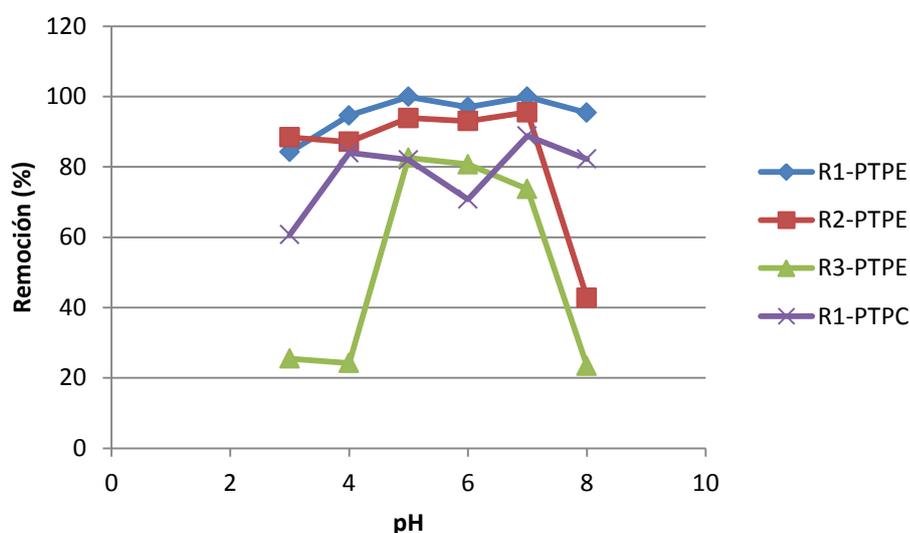


Figura 18: Efecto del pH en la remoción del plomo (II) sobre residuos de pelo tratados del pelambre enzimático y convencional de la curtiembre.

En la Figura 18 se observa que con el aumento en el pH de 3 a 5, el porcentaje de remoción de Pb (II) aumento hasta llegar a un rango de pH de 5 a 7 en donde el porcentaje de remoción se mantiene relativamente constante, dándose en estos valores la mayor remoción. Sin embargo, con un incremento de pH mayor a 7 el porcentaje de remoción disminuye.

En la repetición R3-PTPE, la muestra de pelos utilizada fue molida a diferencia de la R1-PTPE y de R2-PTPE en la que las muestras no fueron molidas. El molido de los pelos se realizó para obtener un material más homogéneo. Esto generó que en R3-PTPE el efecto del pH en la remoción de Pb(II) fuera más notorio que las otras 2 repeticiones pero el

comportamiento es similar en las tres. En los siguientes análisis se usaron muestras de pelos molidas (Figura 18).

Así también, se realizó un estudio en el mismo rango de pH y en las mismas condiciones que el anterior sobre residuos de pelos tratados del proceso de pelambre convencional de la curtiembre (PTPC) en la que se determinó que el mayor porcentaje de remoción de Pb (II) se da a pH 7 y la menor remoción a pH 3 (ver Figura 18).

El hecho que en medios muy ácidos disminuya de forma importante el porcentaje de remoción de plomo, podría ser el resultado de la competencia entre protones y los iones de plomo por los lugares de sorción, con una aparente preponderancia de los iones H^+ quedando cargados positivamente, lo que limita la aproximación de los cationes del metal como la consecuencia de las fuerzas de repulsión (Yetis *et al.*, 2000, King *et al.*, 2007 citados por Hidalgo 2010, Lara 2008, Abdel *et al.*, 2007 citado por Zahra, 2012). A medida que se eleva el pH del medio, el porcentaje de remoción de Pb (II) aumenta esto puede ser explicado por qué la superficie adsorbente es desprotonada y cargada negativamente pudiendo producirse la biosorción de los cationes metálicos (Bernard *et al.*, 2013). Por otra parte, en valores superiores a pH 8, el Pb^{2+} en solución empieza a precipitar y por tanto, existe menos plomo disponible para ser retenido por el biosorbente (Larenas *et al.*, 2008). Lo cual es confirmado con el diagrama de distribución de especies del plomo y el diagrama Pourbaix (Figura 2 y 3, respectivamente), las cuales muestran la formación de un precipitado de $Pb(OH)_2$ a un pH > 8, con lo cual habría menos plomo disuelto en la solución para este pH.

Asimismo, la queratina se comporta como un material aniónico cuando el pH de la solución es mayor que su punto isoelectrico siendo esta de 4.5 (Ghosh y Collie, 2014). Debido a lo cual el pH óptimo escogido en este estudio favorecería la unión del Pb^{2+} a los residuos de pelos.

Ratna *et al.* (2011) determinaron en un rango de pH de 4 a 8 con una concentración de dosis de adsorbente fijo y tiempo de contacto óptimo que el porcentaje de remoción de Pb (II) por plumas de pollo fue de 76.66% y en plumas de pato de 58.95% a un pH de 6.94 y 7.02, respectivamente. Así mismo, Zhang (2014) realizó estudios sobre dos muestras de

cabello humano, un cabello natural (H1) y un cabello decolorado y teñido (H2) para una comparación sistemática de rendimiento de biosorción para la eliminación de iones Cr (III), Ni (II), Co (II), Mn (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) y Pb (II) a partir de solución acuosa, en la que se determinó el efecto del pH inicial sobre la capacidad de biosorción en el intervalo de pH 1,0 a 6,0 a una concentración inicial de metal en solución de 0,18 mmol / L (para cada ion metálico). Encontrando que a valor de pH inicial inferior a 3,0, poca biosorción ocurre por H1 y H2. Un aumento considerablemente en la capacidad de biosorción tiene lugar en el intervalo de pH entre 3,0 y 5,0 para todos los iones de metales pesados. Por encima de pH 5,0, la biosorción de iones metálicos se encuentra a ser relativamente constante. Lo hallado por estos autores tiene similitud con lo reportado en la presente tesis.

4.2.2 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Los resultados experimentales obtenidos para los dos tipos de bioadsorbentes: residuos de pelos tratados de los procesos de pelambre enzimático (PTPE) y convencional (PTPC) de la curtiembre, se muestran a continuación.

a. Isotermas de Adsorción de Plomo (II) sobre PTPE.

Las isotermas de adsorción obtenidas de la adsorción de Pb (II) sobre los PTPE se muestra en la Figura 19. Estas se presentan como una curva de datos experimentales obtenidos directamente de los procesos tipo Batch. En la cual se puede observar que las moléculas adsorbidas en las tres repeticiones muestran curva tipo L clasificada según Giles *et al.* (1960), como isoterma tipo L. Este tipo de isoterma es la más conocida y muchas veces se les llama isoterma normal o de Langmuir. Las cuales representan una alta afinidad relativa entre el soluto y el sorbente en la fase inicial de la curva (Giles *et al.*, 1960). La pendiente de estas curvas L decae rápidamente a medida que aumenta la concentración de soluto sobre el sustrato debido a que los sitios activos se van ocupando a medida que se va cubriendo la superficie (Alvarez, 2008). En la Figura 19 se observa que la adsorción se incrementa conforme se aumenta la concentración de Pb (II), siendo ésta más rápida al inicio de la curva, luego se da la caída de la pendiente porque se empieza a saturar el bioadsorbente. Así también, se muestra que la máxima capacidad de adsorción obtenida

(q_e) en R2 es 359.35 mg Pb(II)/g de biosorbente y en R3 es de 322 mg Pb(II)/g de biosorbente.

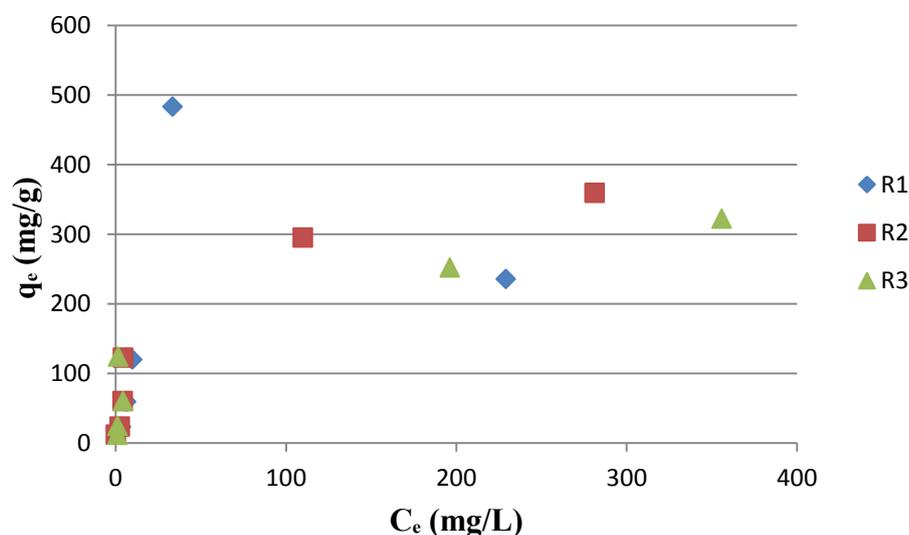


Figura 19: Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre los PTPE

De acuerdo a los datos obtenidos, se procedió a ajustar estos datos al modelo linealizado de Langmuir y Freundlich, estableciéndose que el modelo de isoterma de Langmuir para tres repeticiones (r^2 promedio = 0.98, ver Cuadro 11) describe una mejor isoterma que el modelo de Freundlich (r^2 promedio = 0.78, ver Cuadro 12), debido a que tiene una mayor coeficiente de correlación, es decir, la ecuación linealizada del modelo representa de forma más exacta los resultados experimentales obtenidos. Esto sugiere que la adsorción de Pb (II) en el pelo tratado se produce a través de una adsorción monocapa sobre la superficie del adsorbente. Así mismo, indica que los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del adsorbente actúan como sitios de adsorción de Pb (II) y adsorben el Pb (II) uno sobre uno (Sekimoto *et al.*, 2013).

En la Figura 20 y 21 se observan los modelos linealizados de la isoterma de Langmuir y de la isoterma de Freundlich más representativos obtenidos con los datos experimentales resultantes de la adsorción de Pb (II) sobre los residuos de pelos tratados, respectivamente. Comparando las dos figuras se puede corroborar lo mencionado anteriormente.

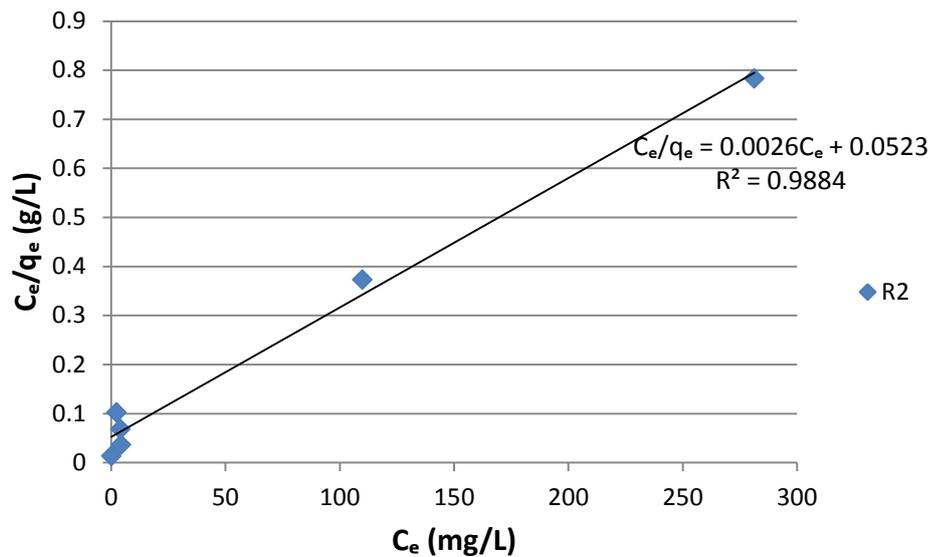


Figura 20: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R2)

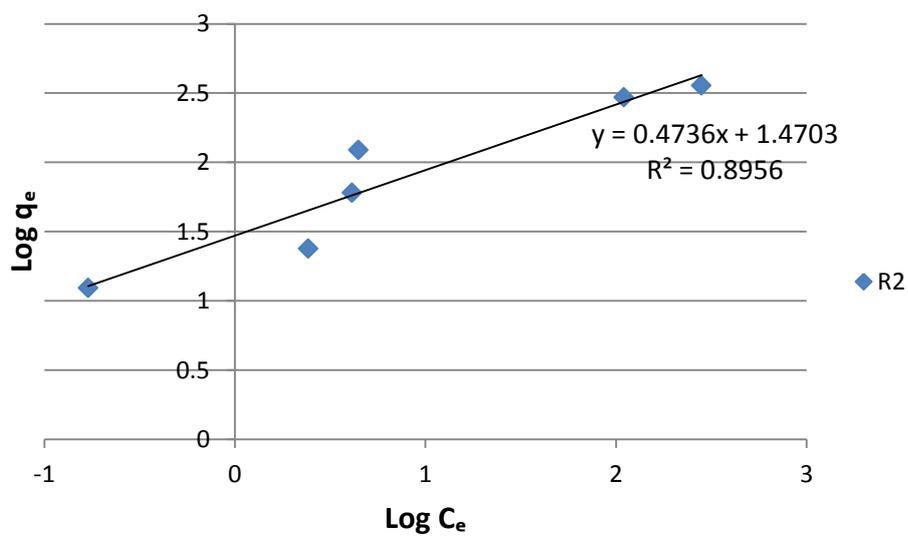


Figura 21: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R2).

Así también, en el Cuadro 11 y 12 se presentan los parámetros obtenidos de los modelos linealizados de la isoterma de Langmuir y la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE, respectivamente.

Cuadro 11: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.

Muestra	Parámetros de adsorción			
	Q_m (mg/g)	K_a (L/mg)	R^2	L_a
R1	256.4102564	0.074144487	0.9693	2.54 E-06
R2	384.6153846	0.049713193	0.9884	1.69 E-06
R3	322.5806452	0.048895899	0.982	2.44 E-06
Promedio	321.20	0.0576	0.98	

Cuadro 12: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.

Muestra	Parámetros de adsorción		
	$1/n$	K_F (mg/g)	R^2
R1	0.6168	18.5823228	0.755
R2	0.4736	29.53248554	0.8956
R3	0.4111	29.99853181	0.6946
Promedio	0.5005	26.0378	0.78

Se determinó mediante el modelo de la isoterma de Langmuir que la capacidad máxima de adsorción promedio de Pb (II) sobre PTPE a pH óptimo es de 321.20 mg de Pb(II)/g de PTPE (ver Cuadro 11).

Valores de capacidad máxima de adsorción para la isoterma de Langmuir de varios adsorbentes son reportados en el Cuadro 13. En el cual se puede observar que la capacidad máxima de adsorción de Pb (II) sobre los PTPE es superior a varios adsorbentes y comparable al del adsorbente de raquis de plátano (Inga, 2012).

Cuadro 13: Comparación de capacidades máximas de adsorción de otros adsorbentes de plomo (II).

Adsorbente	Capacidad máxima de adsorción de Pb (II) (mg/g)	Referencia
Partículas coloides de Keratina	43.3	Sekimoto <i>et al.</i> (2013)
Carbón activado modificado	29.44	Goel <i>et al.</i> (2005)
Residuos de vegetales	182	Larenas <i>et al.</i> (2008)
Cascara de naranja pretratada	141.05	Muñoz (2007)
Alpeorujo (Residuos de olivar)	25.247	Lara (2008)
Raquis de plátano	370.7	Inga (2012)
PTPE	321.2	Este trabajo

Por otra parte, en el Cuadro 11 se observa que el parámetro adimensional de separación (L_a) obtenido a partir del modelo de isoterma de Langmuir presenta valores menores a 1 pero mayores que cero, lo cual indica un sistema isotérmico favorable (Inglezakis y Pouloupulos, 2006); corroborando lo dicho anteriormente. Con respecto al modelo de la isoterma de Freundlich se observa en el Cuadro 12 que el parámetro $1/n$ indica que el modelo representa un sistema isotérmico favorable debido a que se obtienen valores menores que 1 pero el bajo coeficiente de correlación que se obtiene con los datos experimentales lo descarta como un modelo adecuado para representarlos.

b. Isotermas de Adsorción de Plomo (II) sobre PTPC

En este caso, las isotermas de adsorción obtenidas de la adsorción de Pb (II) sobre los PTPC se muestra en la Figura 22. En la cual se puede observar que las moléculas adsorbidas en las dos repeticiones muestran la forma sigmoideal (curva tipo S) clasificada según Giles *et al.* (1960), como isoterma tipo S2. En ambos casos se observa un aumento de la adsorción del Pb (II) a medida que aumenta la concentración de Pb(II) en el equilibrio. Asimismo, las curvas de adsorción muestran un punto de inflexión para una concentración en equilibrio de 18.54 mg/L (R2) y 20.4 mg/L (R1), típico de las isotermas “S”.

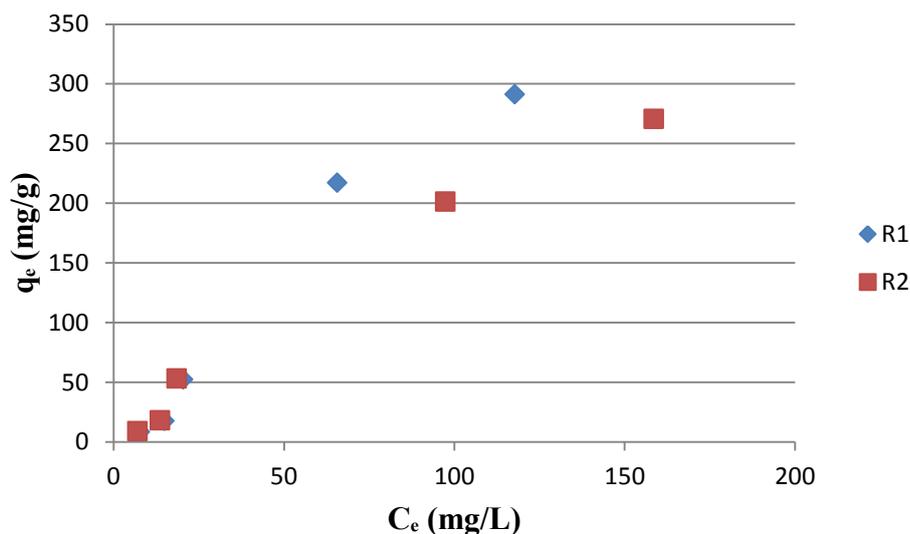


Figura 22: Isotherma de adsorción de Pb (II) sobre los PTPC

En la isoterma tipo S, la adsorción está facilitada a altas concentraciones del adsorbato, en este caso de Pb (II), y posiblemente es resultado de la competencia del disolvente (agua) y el adsorbato (Pb^{+2}) por los mismos sitios activos. Al principio, el agua se encuentra adsorbida sobre el sólido, mientras que las moléculas del adsorbato se encuentran agrupadas mediante puentes de hidrógeno; pero, y a medida que aumenta la concentración del adsorbato en la solución, el agua es desplazada permitiendo la adsorción de las moléculas de adsorbato (Wernert *et al.*, 2005 citado por Cardozo *et al.*, 2011).

De acuerdo a los datos obtenidos, se procedió a ajustar estos datos al modelo linealizado de Langmuir y Freundlich, estableciéndose que el modelo de isoterma de Freundlich (r^2 promedio = 0.96, ver Cuadro 14) describe una mejor isoterma que el modelo de Langmuir (r^2 promedio = 0.24, ver Cuadro 15), debido a que tiene una mayor coeficiente de correlación que este último, es decir, que la ecuación linealizada del modelo representa de forma más exacta los resultados experimentales obtenidos. Lo que sugiere que la adsorción de Pb (II) en los PTPC se produce en una superficie heterogénea. Es decir, que más de un grupo funcional en la superficie del bioadsorbente es responsable de la unión del Pb (II). Así también, predice un aumento en la concentración de la especie iónica adsorbida sobre la superficie del sólido al aumentar la concentración de dicha especie en la fase líquida (Mishra, *et al.*, 2009). Resultados similares fueron obtenidos por Arunlertaree *et al.* (2007) siendo la isoterma de Freundlich (r^2 promedio = 0.96) la que mejor se ajustó a los datos experimentales obtenidos de la adsorción de plomo en cascara de huevo, hallando un valor

promedio de $K_F = 0.923 \text{ mg Pb(II)/g}$ de biosorbente, valor similar al obtenido en este estudio (ver Cuadro 14).

En la Figura 23 y 24 se observan los modelos linealizados de la isoterma de Langmuir y de la isoterma de Freundlich más representativos obtenidos con los datos experimentales resultantes de la adsorción de Pb (II) sobre los PTPC, respectivamente. Comparando las dos figuras se puede corroborar lo mencionado anteriormente.

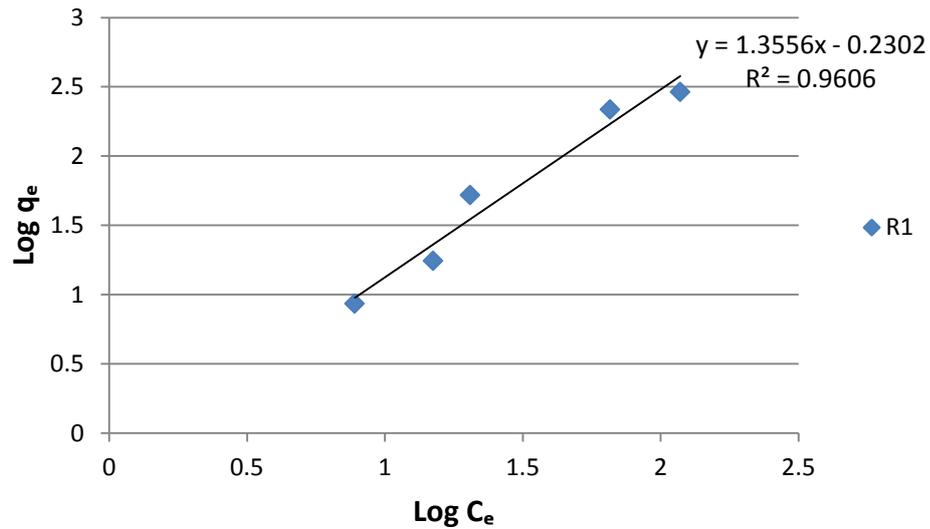


Figura 23: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPC (R1).

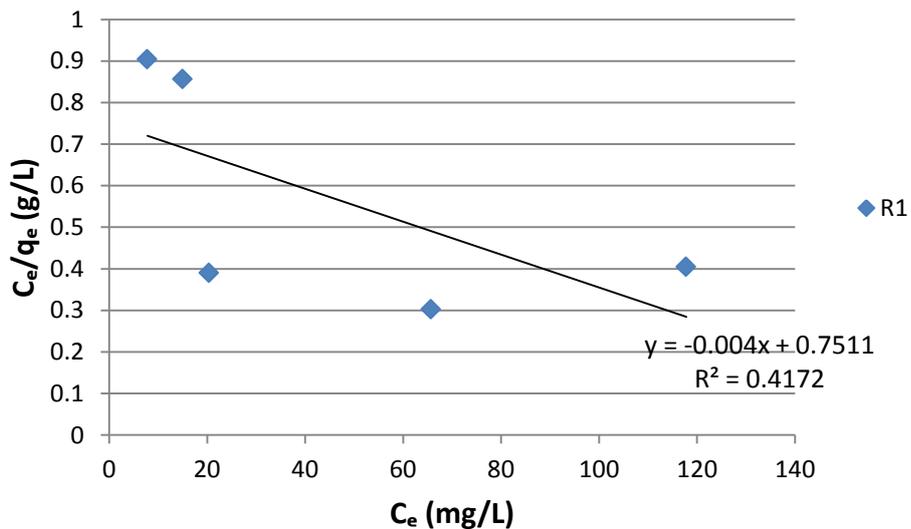


Figura 24: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPC (R1).

Así también, en el Cuadro 14 y 15 se presentan los parámetros obtenidos de los modelos linealizados de la isoterma de Langmuir y de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) en los PTPC.

Cuadro 14: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) en los PTPC.

Muestra	Parámetros de adsorción		
	1/n	K _F (mg/g)	R ²
R1	1.3556	0.588572545	0.9606
R2	1.0819	1.335672548	0.9545
Promedio	1.22	0.962	0.96

Cuadro 15: Parámetros de adsorción obtenidos del modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) en los PTPC.

Muestra	Parámetros de adsorción			
	Q _m (mg/g)	K _a (L/mg)	R ²	L _a
R1	-250	-0.005325523	0.4172	-4.29237E-05
R2	-1428.571429	-0.001112347	0.0604	-6.29308E-06
Promedio	-839.29	-0.00322	0.24	

Por otra parte, en el Cuadro 14 se observa que en el modelo linealizado de la isoterma de Freundlich, el valor de 1/n es mayor que 1 lo que indica que es una adsorción cooperativa (Mohan *et al.*, 1997 citada por Dada *et al.*, 2012), asimismo la forma de la isoterma de Freundlich según este valor de 1/n (Delle Site, 2001 citado por Rodríguez, 2009) indica que la adsorción de Pb (II) sobre los PTPC proporcionan una isoterma tipo S descrito por Giles *et al.* (1960). Este tipo de isoterma establece, que a medida que aumenta la concentración del soluto aumenta la adsorción en la superficie del sólido. Esto implica que las moléculas previamente adsorbidas ayudan a las otras moléculas del seno del fluido a ser atraídas (adsorción cooperativa) y en consecuencia, a medida que transcurre el tiempo, se hace más estable la capa de moléculas adsorbidas (Linares *et al.*, 2013), ver Figura 22.

Con respecto al modelo de la isoterma de Langmuir, se observa en el Cuadro 15, que el parámetro L_a y el coeficiente de correlación indican que el modelo no representa un sistema isotérmico favorable, descartándose como modelo para representar los datos experimentales.

Se determinó mediante el modelo de la isoterma de Freundlich que la capacidad máxima de adsorción promedio de Pb (II) sobre los PTPC a pH óptimo es de 0.962 mg de Pb(II)/g de PTPC (ver Cuadro 14).

Por tanto, se observa en la Figura 25 que la capacidad máxima de adsorción de plomo (II) sobre PTPE fue de 321.2 mg Pb (II)/g pelo y sobre PTPC de 0.962 mg Pb (II)/g pelo. Lo cual indica que los PTPE son materiales bioadsorbentes con mayor capacidad de adsorción de Pb (II) que estos últimos, lo que también se observó al compararlo con otros materiales bioadsorbentes (ver Cuadro 13) y por ende estos permiten alcanzar reducciones en la concentración de Pb (II), de tal forma que se cumpla con lo establecido en el D.S. N° 021-2009-VIVIENDA y su reglamento (D.S. N° 003-2011-VIVIENDA). Debido a esto se seleccionó el bioadsorbente PTPE para ser utilizado en el estudio cinético y en la prueba de adsorción continua.

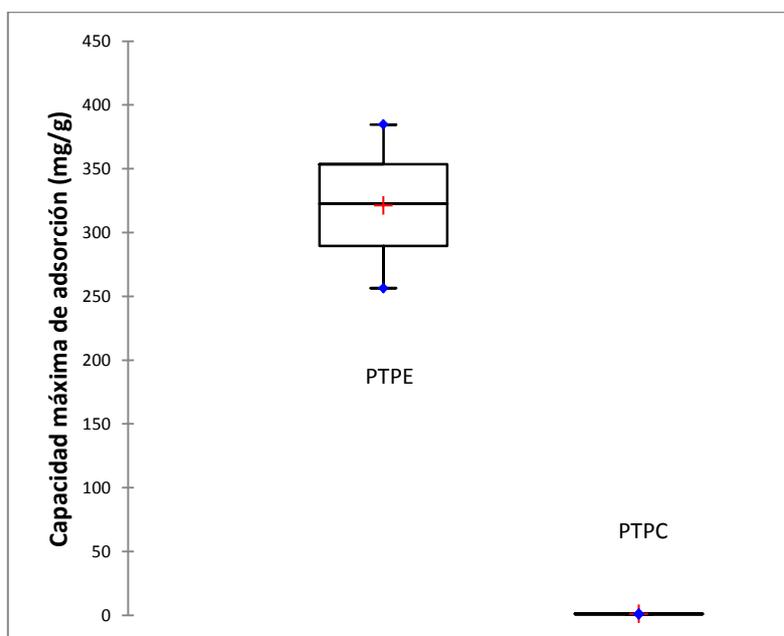


Figura 25: Capacidad máxima de adsorción de Pb (II) sobre PTPE y sobre PTPC. El eje de las ordenadas tiene dos escalas; las cajas representan los percentiles 25 a 75%, y los bigotes se extienden a los valores extremos.

4.2.3 ESTUDIO CINÉTICO DE ADSORCIÓN

En este estudio, el proceso de adsorción de Pb (II) sobre residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático (PTPE) determinó que la reacción de adsorción sigue un modelo cinético de pseudo-segundo orden, (ver Cuadro 16, y Figura 26). El modelo de pseudo-segundo orden asume que dos sitios de la superficie pueden ser ocupadas por un ion sorbato. Por lo tanto, es de esperar que este modelo sea más adecuado para el modelado de la sorción de iones metálicos divalentes (Aguayo *et al.*, 2011).

Por tanto, se observa en la Figura 26, el modelo cinético de pseudo-segundo orden más representativo obtenido con los datos experimentales resultantes de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE. Así mismo, por motivos comparativos, se presenta en la Figura 27 el modelo cinético de pseudo-primero orden más representativo obtenido con los mismos datos experimentales.

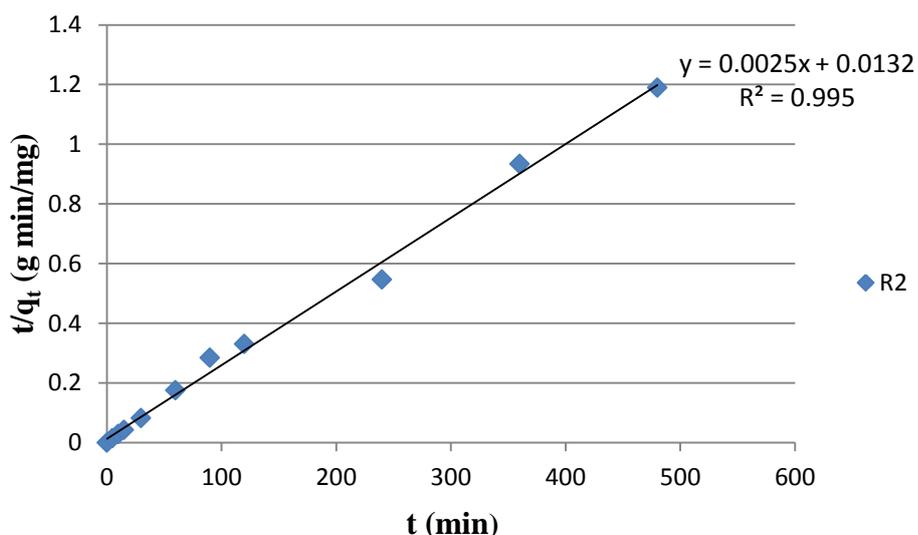


Figura 26: Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.

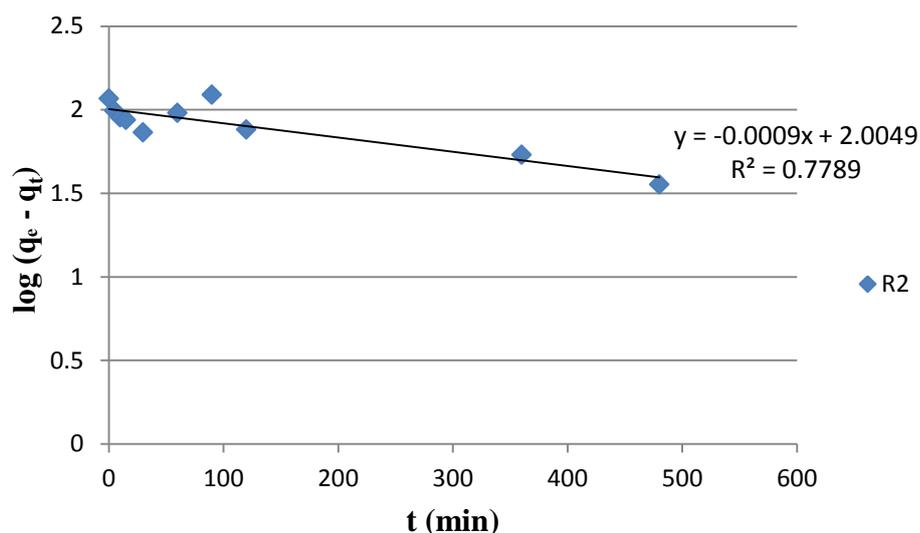


Figura 27: Modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE.

Así también, en el Cuadro 16 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE con el modelo cinético de pseudo-segundo orden. Y en el Cuadro 17 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste de estos datos experimentales con el modelo cinético de pseudo-primer orden.

Cuadro 16: Parámetros de adsorción del modelo de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE

Muestra	Parámetros cinéticos de adsorción			
	K_2 g/(mg·min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	q_e (exp) (mg/g)
R1	0.00016846	400	0.9631	449.07
R2	0.00047348	400	0.995	439.2
R3	0.00030788	400	0.9915	417.45
Promedio	0.0003166	400	0.98	435.24

Cuadro 17: Parámetros de adsorción del modelo de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE

Muestra	Parámetros cinéticos de adsorción			
	q_e (exp) (mg/g)	K_1 (L/min)	q_e (cal) (mg/g)	R^2
R1	449.07	0.0027636	159.184215	0.3537
R2	439.2	0.0020727	101.134656	0.7789
R3	417.45	0.0469812	1068.80875	0.5352
Promedio	435.24	0.017273	443.043	0.56

En la Figura 26 se observa que los datos experimentales se ajustan al modelo cinético de pseudo-segundo orden, dado que se obtiene un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.995$. Es decir, explica mejor los datos cinéticos de adsorción de Pb (II) sobre los PTPE. Asimismo, en el Cuadro 16 se observa que el valor promedio de la capacidad de adsorción calculada con el modelo (q_e (cal) = 400) es similar al valor promedio de la capacidad de adsorción determinada experimentalmente (q_e (exp) = 435.24); lo cual corrobora la afirmación anterior. Estos resultados sugieren que el paso limitante de la velocidad puede ser el proceso de adsorción química. En la quimisorción, los metales pesados se adhieren a la superficie del adsorbente por formación de un enlace químico (generalmente covalente) (Bernard *et al.*, 2013; Zhang, 2014), es decir implica un intercambio de electrones entre el adsorbato y la superficie del material adsorbente (Romero *et al.*, 2007; Zhang, 2014).

Resultados similares fue reportado por Zhang (2014), quien realizó varios estudios en los cuales encontró que, la adsorción de Pb (II) por cabello humano nativo (H1) y cabello humano decolorado y teñido (H2), siguió un modelo cinético de pseudo- segundo orden dado a que obtuvo unos coeficiente de correlación mayor a 0,99 y a que los valores q_e calculado concuerdan con los valores q_e experimental. Así también en la adsorción de cuatro iones metálicos incluyendo el Pb (II) por cabello humano modificado químicamente (oxidación), obtuvo que el modelo de pseudo-segundo orden mostro un buen ajuste a los datos experimentales con altos coeficientes de correlación ($R^2 > 0.999$) para los cuatro iones metálicos en ambos sistemas (simple y multi-metal), y que los valores teóricos de q_e en su mayoría estaban de acuerdo con los datos experimentales. Finalmente, en su estudio de biosorción de tres iones metálicos incluyendo el Pb (II) en biomateriales

queratínicos (pelo de perro, plumas de pollo, lana desengrasada y cabello humano), excepto por la biosorción de Cr (III) por cabello humano, el modelo cinético pseudo-segundo orden mostró el mejor ajuste a los datos experimentales con los más altos coeficientes de correlación ($R^2 > 0,95$) para los tres iones metálicos en ambos sistemas (simple y múltiple metal). Además, los valores de q_e calculado estaban más de acuerdo con los datos de q_e experimentales. Por lo tanto, determinaron que el paso limitante de la velocidad fue la adsorción química, a este resultado también llegaron Romero *et al.*, (2007) y Bernard *et al.* (2013) en sus estudios de adsorción de Pb (II) sobre agave y cascara de coco, respectivamente.

Finalmente, en el Cuadro 17 se observa que para el modelo cinético de pseudo-primero orden se obtienen los valores (159.18, 101.13, 1068.8) de la capacidad de adsorción calculada ($q_{e (cal)}$) muy diferentes a los valores de la capacidad de adsorción determinada experimentalmente ($q_{e (exp)}$). No se toma en cuenta el valor promedio de la capacidad de adsorción calculada por que no representa a los valores obtenidos en las tres repeticiones debido a la variabilidad de estos. Debido a esto y al bajo coeficiente de correlación promedio ($R^2 = 0.56$) obtenido con los datos experimentales, se descarta como un modelo adecuado para representarlos.

4.3 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DEL EFLUENTE

En el Cuadro 18 se presentan los resultados del análisis físicoquímico de la muestra de aguas residual recolectada de la industria de fabricación de baterías de plomo.

Cuadro 18: Características físicoquímicas del efluente.

Muestra	pH	Pb(II) mg/L
Efluente	6.95	0.893

Así, en este cuadro se puede observar que la muestra del efluente presenta una concentración de plomo (II) de 0.893 mg/L, lo cual representa un valor mayor al establecido por el D.S. N° 021-2009-VIVIENDA y su reglamento (D.S. N° 003-2011-VIVIENDA). Esto reafirma la posición de la necesidad de tratamiento para dichos efluentes antes de su disposición final en las redes de alcantarillado público. En tanto a los niveles de pH, se cumple con lo establecido en dichos decretos, al encontrarse dentro del rango de 6 a 9.

4.4 TEST DE ADSORCIÓN CONTINUA O EN COLUMNA

En esta investigación se alimentó la columna de lecho fijo a partir de un efluente con una concentración (C_0) de 0.893 mg/L de Pb^{+2} , a pH óptimo = 7 y a un caudal de 69.6 ml/h. Esta alimentación se mantuvo hasta llegar a 10 BV y luego se detuvo debido a que en una repetición (R3) se encontró una concentración del efluente (C/C_0) de 0.506 (ver Cuadro 19), lo que indicó que se había logrado reducir la concentración de plomo en el efluente a un valor igual al valor máximo admisible (VMA) de plomo de 0.5 mg/L, establecido en el D.S. N° 021-2009-VIVIENDA y su reglamento (D.S. N° 003-2011-VIVIENDA), y siendo este el valor hasta el cual está permitido verter el efluente en el alcantarillado, se decidió detener la corrida en este punto.

Cuadro 19: Valores de la concentración del efluente (C/C_0) y de los volúmenes de lecho (BV) obtenidos para la curva de ruptura de la adsorción de Pb (II) sobre el bioadsorbente en estudio.

BV	C/C_0		
	R1	R2	R3
1	0.19485	0.16461	0.21725
3	0.09071	0.21837	0.22956
6	0.11198	0.18477	0.24076
7	0.18701	0.16685	0.20717
8	0.14558	0.15454	0.29227
9	0.11198	0.16461	0.18253
10	0.15902	0.15789	0.50616

Por otra parte, se obtiene que hasta 8 a 9 veces el volumen de lecho (BV) se deba circular el efluente por la columna de lecho fijo, por un tiempo de 7 horas, para lograr que el efluente después del tratamiento salga de la columna con una concentración de plomo menor que el establecido por los VMA. A valores mayores de volúmenes de lecho no se puede asegurar que se obtengan valores menores que el VMA (ver Figura 28).

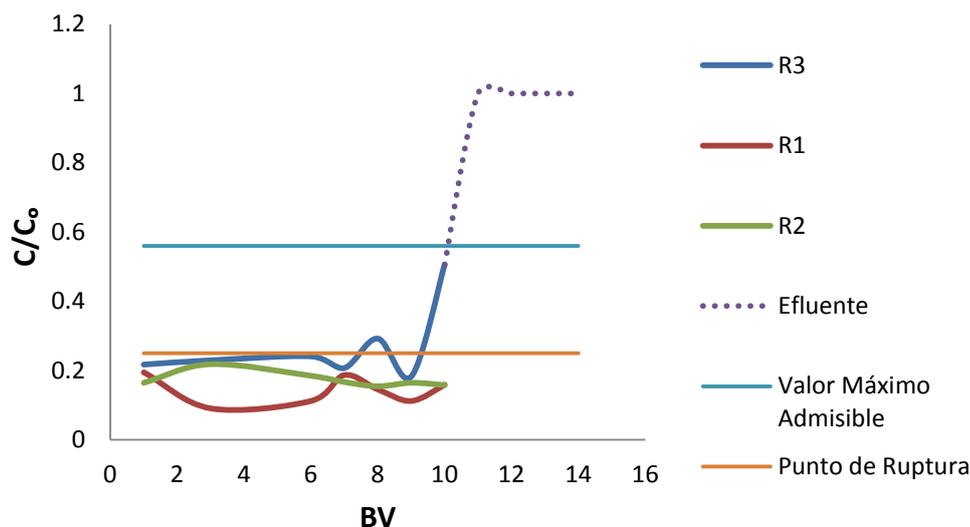


Figura 28: Curva de ruptura de la bioadsorción de plomo (II) sobre PTPE

Asimismo, en este estudio el criterio de “tiempo de ruptura” se adoptó como el lapso que transcurre cuando la concentración del adsorbible llegó al 25% de la concentración inicial, se tomó este valor debido a que se ajusta a los datos experimentales obtenidos. El punto de ruptura se elige arbitrariamente para un valor bajo, C_r , de la concentración de soluto en el efluente (Driss, 2010). Este punto indica que el adsorbente se empieza a saturar, iniciándose la zona de transferencia de masa, que acaba cuando el adsorbente ya no puede seguir removiendo el metal (Cuadros, 2013).

En el Cuadro 20 se puede observar el porcentaje de remoción de Pb (II) de un efluente por medio de los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE) resultado de la prueba de adsorción continua. Se realizaron tres repeticiones, en las cuales el % de remoción promedio para R1 fue de 85.7%, para R2 fue de 82.7% y para R3 fue de 73.2%, lo cual indica que la adsorción Pb (II) sobre los PTPE es eficiente, es decir, los PTPE son materiales que tienen potencial para ser utilizados como bioadsorbentes.

Cuadro 20: Porcentajes de remoción de Pb (II) obtenidas en la prueba de adsorción continua por medio de los PTPE.

Co (mg/L)	R1		R2		R3	
	C (mg/L)	Remoción (%)	C (mg/L)	Remoción (%)	C (mg/L)	Remoción (%)
0.893	0.174	80.515	0.147	83.539	0.194	78.276
	0.081	90.93	0.195	78.164	0.205	77.044
	0.1	88.801	0.165	81.523	0.215	75.924
	0.167	81.299	0.149	83.315	0.185	79.283
	0.13	85.442	0.138	84.547	0.261	70.773
	0.1	88.802	0.147	83.539	0.163	81.747
	0.142	84.099	0.141	84.210	0.452	49.384
Promedio		85.7		82.7		73.2

V CONCLUSIONES

- Los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático tratados por hidrólisis ácida, son bioadsorbentes eficientes con una capacidad máxima de adsorción de 321.2 mg Pb(II)/g de pelo, debido a lo cual permitiría alcanzar los niveles de plomo establecidos en el D.S. N° 021-2009-VIVIENDA y su reglamento (D.S. N° 003-2011-VIVIENDA).
- Los residuos de pelos tratados del pelambre convencional no tienen buena capacidad de adsorción siendo esta 0.962 mg Pb (II)/g de pelo, representando el 0.3% de la capacidad máxima de adsorción del primero.
- En el Perú se generan aproximadamente 2007.36 t de pelo/año provenientes del proceso de pelambre de la industria curtiembre. Por tanto, la cantidad disponible de residuos de pelos en el país hacen factible su utilización como bioadsorbente.
- El análisis FTIR revela que la queratina de los pelos contiene varios grupos funcionales entre ellos los grupos que contienen azufre como los sulfonatos, que actúan como sitios de bioadsorción de los iones metálicos especialmente de plomo, ubicados en la región de bandas de adsorción de 1200 a 1150 cm^{-1} , estos presentan una mayor intensidad (una mayor cantidad del grupo funcional) en el espectro IR de residuos de pelos tratados del pelambre enzimático, lo que podría tener una influencia en su mayor capacidad de adsorción de Pb (II) de estos residuos.
- El análisis por microscopia permitió establecer que los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático tienen un área superficial mayor debido a que tienen una superficie irregular generada por la hidrólisis, lo que actúa estimulando una mayor adsorción de Pb (II).

- Se determinó que el pH que produce la mayor remoción de Pb (II) por los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre está en el rango de 5 a 7, considerándose el pH 7 como óptimo. Con respecto a los residuos de pelos tratados del pelambre convencional, se determinó que la mayor remoción de Pb (II) se da a pH 7. Asimismo, se pudo observar que el pH de la solución es un factor muy influyente en el proceso de bioadsorción.
- Se estableció que el comportamiento de adsorción de Pb (II) sobre residuos de pelos tratados del pelambre enzimático es descrito de forma precisa por el modelo de la isoterma de Langmuir. Esta isoterma sugiere la cobertura monocapa del plomo en los residuos de pelos. Además, la capacidad máxima de adsorción fue de 321.20 mg Pb(II)/g de pelo, valor muy superior a los registrados por otros autores. En cuanto a los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre convencional, se determinó que el comportamiento de adsorción de Pb (II) fue descrito por el modelo de la isoterma de Freundlich. Siendo la capacidad máxima de adsorción el 0.3% del primero.
- En el estudio cinético se determinó que el modelo cinético de pseudo-segundo orden se ajusta bien a los datos experimentales, debido a que se obtiene un coeficiente de correlación promedio de $R^2 = 0.98$ para tres repeticiones, es decir, predice mejor el comportamiento cinético de la adsorción de Pb (II) sobre residuos de pelos tratados del pelambre enzimático para todo el rango de tiempo de contacto con la adsorción química siendo la etapa de control de la velocidad.
- En el test de adsorción continua se determinó que el efluente debe circular por la columna de lecho fijo hasta 8 a 9 veces el volumen del lecho, logrando que el efluente después del tratamiento salga de la columna con una concentración de plomo (II) inferior al establecido por los VMA. Además, se determinó que el % de remoción promedio de plomo (II) en la columna es de 80.53%, lo que indica que los residuos de pelos tratados del pelambre enzimático son bioadsorbentes eficientes para la remoción de plomo.

VI RECOMENDACIONES

- Utilizar un material bioadsorbente homogéneo en el cual se defina el tamaño de partícula.
- Realizar investigaciones sobre tratamientos que mejoren aún más la capacidad de adsorción de los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre.
- Realizar experimentos en ausencia de bioadsorbente antes de iniciar el estudio del efecto del pH en la bioadsorción, para analizar la influencia de pH en la adsorción de Pb (II).
- Evaluar el efecto de competencia de otros iones metálicos en la adsorción de Pb (II) sobre los residuos de pelos tratados del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre.
- Evaluar el efecto de la dosis del bioadsorbente empleado sobre el proceso de adsorción del plomo (II).
- Evaluar el efecto de la velocidad de agitación en la adsorción del Pb (II) por los residuos de pelos del proceso de pelambre enzimático de la curtiembre.
- Evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción del Pb (II) sobre el bioadsorbente estudiado.

- Realizar un estudio de desorción del Pb (II) retenido en el bioadsorbente con el objeto de poder reutilizar el sólido sorbente en un nuevo ciclo de bioadsorción, así como el estudio de su disposición final en caso de saturación del material.
- Realizar un test de adsorción continua, en la que se realice la fijación del lecho a la columna de manera que no se produzca un desplazamiento de este, a fin de evitar la formación de poros en la matriz del bioadsorbente.

VII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aribau P, J. 2007. Pelambre y curtido al cromo con tecnologías limpias. Centro de Innovación Tecnológica del Cuero, Calzado e Industrias Conexas. 40 p.
2. Aguayo V, IA; Bonilla P, A; Hernández M, V; Montes M, MA; Reynel A, HE. 2011. Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 167: 67–76.
3. Álvarez A, OE. 2008. Preparación de un adsorbente carbonáceo a partir de bagazo de caña de azúcar y su utilización en la remoción de Hg (II) y Cd. (II) en soluciones sintéticas. Trabajo especial de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Licenciado en Química. Universidad Simón Bolívar. 81 p.
4. Angeles V, LR. 2011. Isotermas de adsorción de cationes metálicos en solución acuosa mediante borra de café peruano. Informe final del proyecto de investigación. Perú. Universidad Nacional del Callao. 35 p.
5. Arunlertaree, Ch; Kaewsomboon, W; Kumsopa, A; Pokethitiyook, P; Panyawathanakit, P. 2007. Removal of lead from battery manufacturing wastewater by egg shell. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 29(3): 857-868.
6. Bernard, E; Jimoh, A; Odigure, JO. 2013. Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater by Activated Carbon prepared from Coconut Shell. *Res. J. Chem. Sci.* 3(8): 3-9.

7. Campos C, VJ. 2013. Análisis y mejora de procesos de una curtiembre ubicada en la ciudad de Trujillo. Tesis para optar el Título de Ingeniero Industrial. Lima. Pontificia Universidad Católica del Perú. 99 p.
8. Carlos R, RE; Galarza R, DH. 2008. Propuesta de un programa de producción más limpia para la unidad experimental de curtiembre de la UNALM. Trabajo monográfico. Perú. Universidad Nacional Agraria La Molina. 117 p.
9. Cardozo, X; Muñoz, R; González, G; Soto, D; Ocanto F; Linares, CF. 2011. Uso de sólidos mesoporos como posibles adsorbentes de urea proveniente de soluciones acuosas. Revista Ingeniería UC 18(2): 55 – 62.
10. Carriazo, JG; Uribe-Pérez, M; Hernández-Fandiño, O. 2007. Diagramas de Predominancia, de Frost y de Pourbaix: tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido-reducción. Scientia et Technica 13(34): 569-574.
11. Çelik, MS; Özdemir, B; Turan, M; Koyuncu, I; Atesok, G; Sarikaya, HZ. 2001. Removal of ammonia by natural clay minerals using fixed and fluidised bed column reactors. Water Science and Technology: Water Supply 1(1): 81–88.
12. CEPIS (Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente). 1993. Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres. 117 p.
13. CONAMA (Comisión Nacional del Medio Ambiente de Chile). 1999. Guía para el control y prevención de la contaminación industrial – Curtiembres. p. 10-30.
14. Conley, RT. 1972. Infrared Spectroscopy. 2nd. Ed. Allyn and Bacon inc. Boston, Massachusetts. 343 p.
15. CPTS (Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles). 2003. Guía técnica de producción más limpia para curtiembres. 1 ed. Bolivia. CPTS. 271 p.

16. Cuadros V, CP. 2013. Descontaminación de soluciones acuosas contaminadas con iones metálicos mediante adsorción en columnas continuas empacadas con microcápsulas poliméricas sintetizadas por vía radicalaria. Memoria para optar al título de Química. Universidad de Chile. 48 p.
17. Dada, AO; Olalekan, AP; Olatunya, AM; Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk. IOSR Journal of Applied Chemistry 3(1): 38-45.
18. Decreto Supremo N° 021-2009-VIVIENDA. Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario. Perú
19. Decreto Supremo N° 057-2004-PCM. Reglamento de la Ley General de Residuos Sólidos (aprobado 24 de Julio de 2004). Perú.
20. Decreto Supremo 019-1997-MITINCI. Reglamento de protección ambiental para el desarrollo de actividades de la industria manufacturera. Perú
21. Driss A, SB. 2010. Aprovechamiento de huesos de aceituna biosorción de iones metálicos. Tesis doctoral. Universidad de Granada. 246 p.
22. Fagundo C, JR; González H, P; Suárez M, M. 2003. Relaciones entre potenciales redox y concentraciones de sulfuros en aguas termales de Cuba. Contribución a la Educación y la Protección Ambiental 6(2005): 31-44
23. Gacén G, J. 1970. Aspectos químicos del blanqueo de la lana con peróxido de hidrógeno: Modificación química de la queratina. Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial. N° 39: 43-70.
24. Gavalines T, R. 2011. Estudio de un pelambre reductor-oxidante. Universidad Politécnica de Cataluña. 90 p.

25. García Roig, M; Ramírez P, FI; Manzano M, T; 2003. Bioadsorción de metales pesados de aguas ácidas de minas (I) sobre residuos de levaduras cerveceras. *Ingeniería Química* 25(400):155 – 168.
26. García Roig, M; Ramírez P, FI; Manzano M, T. 2004. Bioadsorción de metales pesados de aguas ácidas de minas (y II) sobre residuos con queratina (pelos de cerdo, pluma de ave) y quitina (caparazones de crustáceos). *Ingeniería Química*. N° 402: 184 – 204.
27. Giles, C; MacEwan, T; Nakhwa, S; Smith, D. 1960. Studies in Adsorption. Part XI. A system of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and in Measurement of Specific Surface Area of Solid. *J. Chem. Soc.* 786: 3973-3993.
28. Ghosh, A; Collie, SR. 2014. Keratinous Materials as Novel Absorbent Systems for Toxic Pollutants. *Defense Science Journal*. 64(3): 209-221.
29. Goel, J; Kadirvelu, K; Rajagopal, Ch; Garg, VK. 2005. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*. B125: 211–220.
30. Hawkins T, R. 2012. Remoción de cromo total de efluentes de la industria de galvanoplastia por adsorción con gel SOW-Fe. Tesis para optar el título de Ingeniero Ambiental. Perú. Universidad Nacional Agraria La Molina. 107 p.
31. Hidalgo V, AR. 2010. Biosorción de plomo y cadmio mediante el aprovechamiento de residuos de madera (aserrín de pino) y extractos de algas marinas (alginato de calcio). Tesis para obtener el título profesional de Biólogo. México. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 83 p.
32. Hernández, SA. 2008. Influencia del tamaño de partícula en la biosorción de plomo con raspo de uva. Tesis de Maestría. España. Universidad Politécnica de Catalunya. 93 p.

33. IDEA (Instituto de estudios ambientales). 2010. Gestión de residuos sólidos en curtiembres de Villapinzón y Chocontá. Colombia. 20p.
34. Inga M, PA. 2012. Estudio isotérmico de biosorción de cadmio, cromo, plomo y zinc en solución acuosa empleando el pinzote (raquis) de plátano (*Musa paradisiaca* L.). Tesis para obtener el título en Ingeniería en Biotecnología de los recursos naturales. Ecuador. Universidad Politécnica Salesiana. 116 p.
35. Inglezakis, VJ; Pouloupoulos, SG. 2006. Adsorption, ion Exchange and Catalysis: Design of operations and Environmental applications. Elsevier. Chapters 2 and 4.
36. Innóvate Perú, Universidad Nacional Agraria La Molina, HELIANTHUS. 2013. Manual práctico para la producción de cuero. 32 p. En prensa.
37. INEI (Instituto Nacional de Estadística e Informática), MINAG (Ministerio de Agricultura). 2012. IV Censo Nacional Agropecuario, resultados definitivos. Consultado el 2-11-2015. Disponible en: <http://proyectos.inei.gob.pe/web/.../ResultadosFinalesIVCENAGRO.pdf>
38. INTI (Instituto nacional de tecnología industrial).2006. Residuo de pelo generado en la curtiembre: una nueva materia prima. Argentina. N° 37.
39. Konrad, C; Lorber, KE; Márquez, F.; Muñoz, M.; Bornhardt, C.; Méndez, R.; Rivela, B.2002. Análisis de los flujos de materia en las industrias de curtido. En: Méndez, Vidal, Lorber y Márquez (Eds.). Producción limpia en la industria de curtiembre. Universidad Santiago de Compostela, 2007. p.63-78.
40. Kornilłowicz-Kowalska, T; Bohacz, J. 2011. Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects. *Waste Management* 31: 1689–1701.
41. Lara, M. 2008. Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Tesis doctoral. España. Universidad de Granada. 347 p.

42. Larenas U, C; Andrango, D; Inga, P. 2008. Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja* 8(2): 3-8.
43. Ley N° 26842. Ley General de Salud (aprobada el 20 de Julio de 1997). Perú
44. Ley N° 27314. Ley General de Residuos Sólidos (aprobado el 20/07/ 2000). Perú.
45. Ley N° 28611. Ley General del Ambiente (aprobado el 15/10/ 2005). Perú.
46. Linares, CF; González, W; Pérez, J; Ocanto, F; Cardozo, X. 2013. Adsorción de urea y p-cresol mediante el uso de arcillas caolinitas venezolanas. *Avances en Química*. 8(2): 65-71.
47. Mishra, PC; Patel, RK. 2009. Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*. 168: 319–325.
48. Muñoz C, JC. 2007. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “*Citrus cinensis*” pretratada. Tesis para obtener el título profesional de Químico. Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. 64 p.
49. Nwabanne, JT; Igbokwe, PK. 2008. Kinetics and equilibrium modeling of nickel adsorption by cassava peel. *J. Eng. Applied Sci.* 3 (11): 829-834.
50. Pace, JE; Michelsen, DL. 1974. The Use of hair in the removal of ionic mercury from water. In: Michelsen, DL; Gideon, JA.; Griffith, GP.; Pace, JE.; Kutat, HL. (Eds.). *Removal of soluble mercury from waste water by complexing techniques*. Virginia Waster Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg. 1975. Bulletin 74, p.41-73.
51. Paredes D, AL. 2011. Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbón activado preparado a partir de la cascara de castaña. Tesis para obtener el título profesional de Químico. Lima. Pontificia Universidad Católica del Perú. 118 p.

52. Pinzón-Bedoya, ML; Vera Villamizar, LE. 2009. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*. 76 (160): 95-106.
53. Ratna K, A; Kiran B, U; Sobha K. 2011. Optimization of lead adsorption using animal biopolymers by factorial design. *IJSID*. 1 (3): 303-319.
54. Robbins, CR. 2012. Chemical and physical behavior of human hair. Springer. Chapter 2.
55. Rodríguez B, J. 2001. Los fullerenos y derivados en el ámbito de la especiación medioambiental. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba. 266 p.
56. Rodríguez G, B. 2009. Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados. Universidad de Santiago de Compostela, p. 87-89. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10347/2535>
57. Romero-González, J; Parra-Vargas, F; Cano-Rodríguez, I; Rodríguez, E; Ríos-Arana, J; Fuentes-Hernández, R; Ramírez-Flores, J. 2007. Biosorción de Pb (II) por biomasa de Agave tequilana Weber (Agave azul). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 6(3): 295-300.
58. Salinas S, P. 2010. Producción de harina de plumas de pollo y su utilización como un adsorbente de hidrocarburos, en agua dulce. Tesis para obtener el grado de Ingeniero en Biotecnología. Ecuador. Escuela Politécnica del Ejército. 155 p.
59. Salazar C, M. 2013. Determinación del método para la obtención de queratina cosmética a partir de plumas gallináceas. Trabajo de investigación para optar por el grado de Química-Farmacéutica. Universidad Central del Ecuador. 94 p.
60. Sánchez, E; González, G; Almaguer; Cantú, V; Sáenz, T; Liñán, I. 2008. Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando biomasa del alga *Chlorella* sp. Inmovilizada. Consultado el 10-8-2015. Disponible en: <http://dialnet.unirioja.es/-/servlet/articulo?codigo=2565693>

61. Sardi P, F. 2011. Caracterización de la acidez y nucleofilia de tioles de bajo peso molecular y tioles proteicos. Tesis de grado para obtener la licenciatura en Bioquímica. Universidad de la República. 71 p.
62. Sekimoto, Y; Okiharu, T; Nakajima, H; Fujii, T; Shirai, K; Moriwaki, H.2013. Removal of Pb (II) from water using keratin colloidal solution obtained from wool. *Environ Sci Pollut Res.* 20 (9): 6531-6538.
63. Takeno, N. 2005. Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. 287p.
64. Tard Z, PE; Bentín M, JA; Ransey M, K. 2006. Propuesta de un programa de producción más limpia para la curtiembre E. P. Trabajo de investigación para obtener los títulos de Biólogo e Ingeniero Ambiental. Perú. Universidad Nacional Agraria La Molina. 96 p.
65. Tenorio R, G. 2006. Caracterización de la biosorción de cromo con hueso de aceituna. Tesis Doctoral. España. Universidad de Granada. 263 p.
66. Zamani, AA.; Shokri, R.; Yaftian, MR.; Parizanganeh, AH. 2013. Adsorption of lead, zinc and cadmium ions from contaminated water onto *Peganum harmala* seeds as biosorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*10: 93–102.
67. Zahra, N. 2012. Lead Removal from Water by Low Cost Adsorbents: A Review. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* 13(1): 01-08.
68. Zhang, H. 2014. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin biomaterials. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. 221p.
69. Zorrilla D, MF. 2011. Estado del arte sobre la presencia de metales pesados en tejidos y agallas de peces. Proyecto de grado para optar al título de Administrador del Medio Ambiente y de los Recursos Naturales. Universidad Autónoma de Occidente. 59 p.

ANEXOS

ANEXO 1 – RESULTADOS DETALLADOS

En el presente Anexo se muestran los resultados detallados producto de los diferentes ensayos realizados.

CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL ADSORBENTE POR FTIR

Los resultados detallados de la caracterización del material bioadsorbente por FTIR, obtenidos del laboratorio USAQ y los obtenidos por el laboratorio CIQTOBIA (Centro de investigación en Química, Toxicología y Biotecnología ambiental), se presentan en el ANEXO 2.

TEST DE ADSORCIÓN BATCH

A. Efecto del pH en la adsorción

A.1. Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE).

Cuadro 1: Porcentaje de remoción de Pb(II) en función del pH para R1.

pH	Co (mg/L)	R1		
		Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
3	1	0.158	0.421	84.2
4	1	0.054	0.473	94.6
5	1	0.001	0.4995	99.9
6	1	0.03	0.485	97
7	1	0.001	0.4995	99.9
8	1	0.046	0.477	95.4

Cuadro 2: Porcentaje de remoción de Pb(II) en función del pH para R2.

pH	Co (mg/L)	R2		
		Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
3	1	0.116	0.442	88.4
4	1	0.129	0.4355	87.1
5	1	0.061	0.4695	93.9
6	1	0.07	0.465	93
7	1	0.045	0.4775	95.5
8	1	0.572	0.214	42.8

Cuadro 3: Porcentaje de remoción de Pb (II) en función del pH para R3.

pH	Co (mg/L)	R3		
		Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
3	1	0.745	0.1275	25.5
4	1	0.758	0.121	24.2
5	1	0.174	0.413	82.6
6	1	0.193	0.4035	80.7
7	1	0.263	0.3685	73.7
8	1	0.766	0.117	23.4

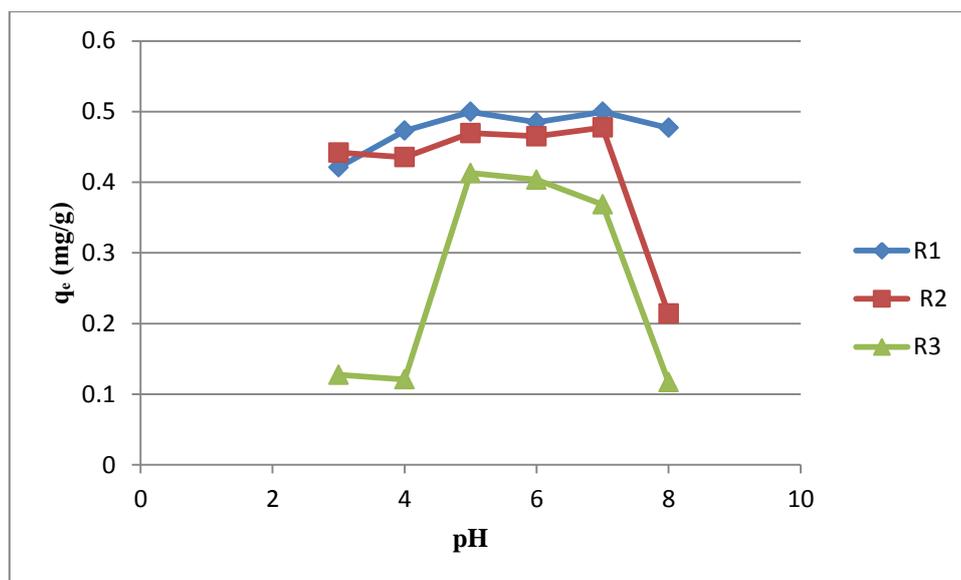


Figura 1: Efecto del pH en la adsorción del Pb (II) (mg/g) sobre los PTPE.

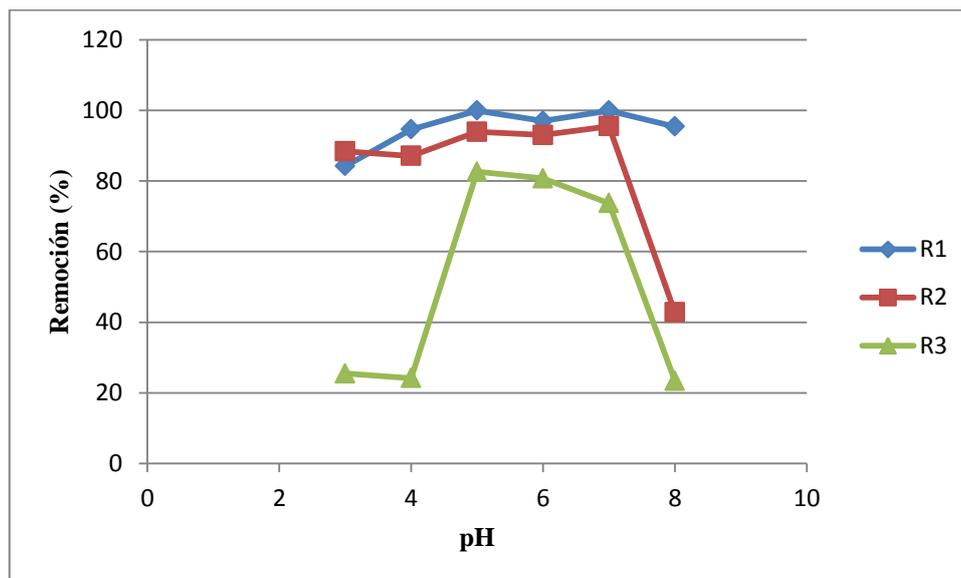


Figura 2: Efecto del pH en la remoción del Pb (II) (%) sobre los PTPE.

A.2. Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre convencional (PTPC).

Cuadro 4: Porcentaje de remoción de Pb (II) en función del pH para R1.

pH	Co (mg/L)	R1		
		Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Remoción (%)
3	1	0.393	0.3035	60.7
4	1	0.16	0.42	84
5	1	0.18	0.41	82
6	1	0.292	0.354	70.8
7	1	0.112	0.444	88.8
8	1	0.178	0.411	82.2

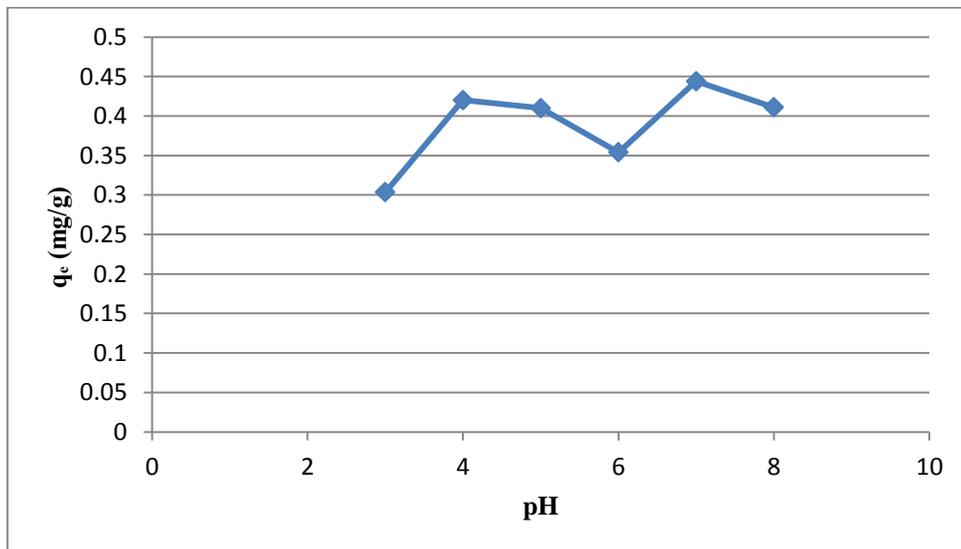


Figura 3: Efecto del pH en la adsorción del Pb (II) (mg/g) sobre los PTPC.

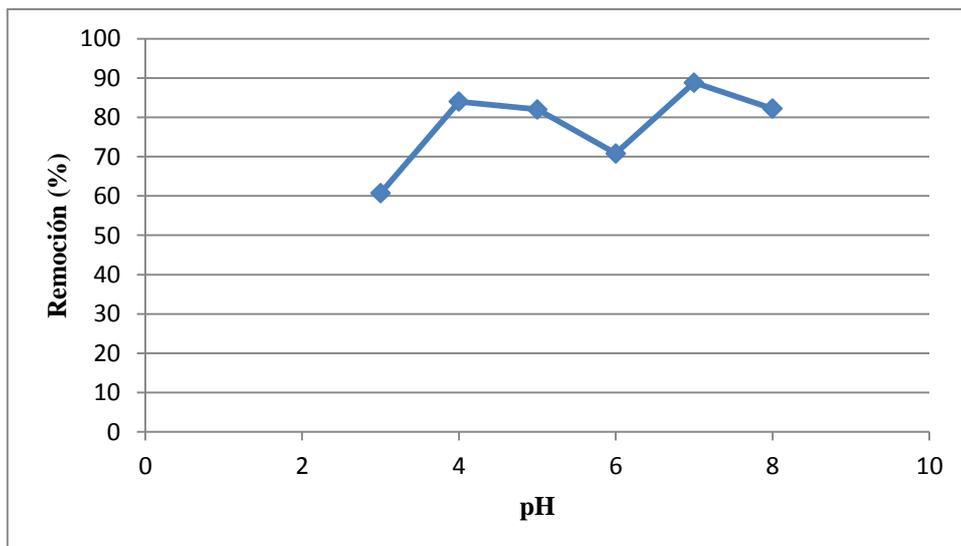


Figura 4: Efecto del pH en la remoción del Pb (II) (%) sobre los PTPC.

B. Isotermas de adsorción.

B.1. Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE).

Cuadro 5: Isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R1).

Co (mg/L)	R1		
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Ce/q _e
25	0.772	12.114	0.063728
50	3.25	23.375	0.139037
125	6.28	59.36	0.105795
250	9.8	120.1	0.081599
700	229.1	235.45	0.97303
1000	33.5	483.25	0.069322

Cuadro 6: Isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R2).

Co (mg/L)	R2		
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Ce/q _e
25	0.17	12.415	0.013693
50	2.427	23.7865	0.102033
125	4.13	60.435	0.068338
250	4.46	122.77	0.036328
700	110	295	0.372881
1000	281.3	359.35	0.782802

Cuadro 7: Isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

Co (mg/L)	R3		
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Ce/q _e
25	1.164	11.918	0.097667
50	1.151	24.4245	0.047125
125	4.42	60.29	0.073312
250	1.528	124.236	0.012299
700	196.3	251.85	0.779432
1000	356	322	1.10559

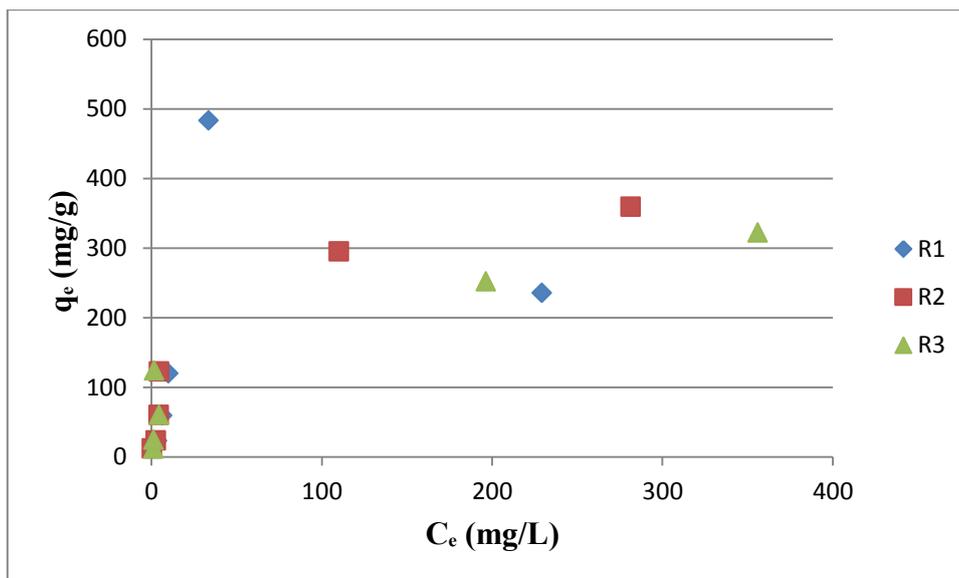


Figura 5: Isotherma de adsorción del Pb (II) sobre los PTPE.

Cuadro 8: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R1).

Ecuación:		$C_e/q_e = 0.0039C_e + 0.0526$		
$1/Q_m$	Q_m	$1/(Q_m \cdot K_a)$	K_a	R^2
0.0039	256.410256	0.0526	0.07414449	0.9693

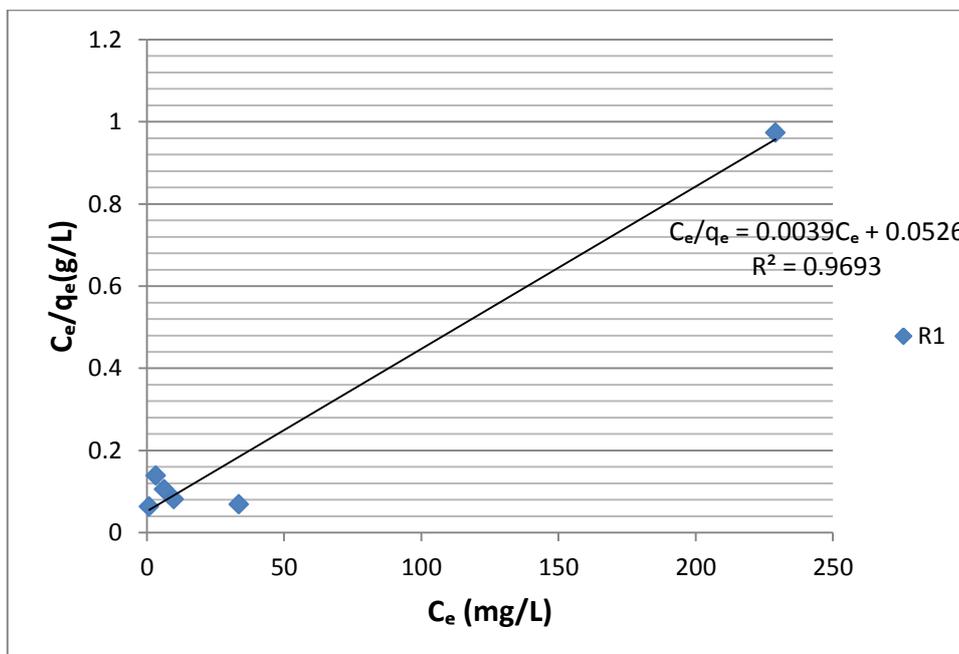


Figura 6: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R1).

Cuadro 9: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R2).

Ecuación:		$C_e/q_e = 0.0026C_e + 0.0523$		
1/Qm	Qm	1/(Qm*K _a)	K _a	R ²
0.0026	384.615385	0.0523	0.04971319	0.9884

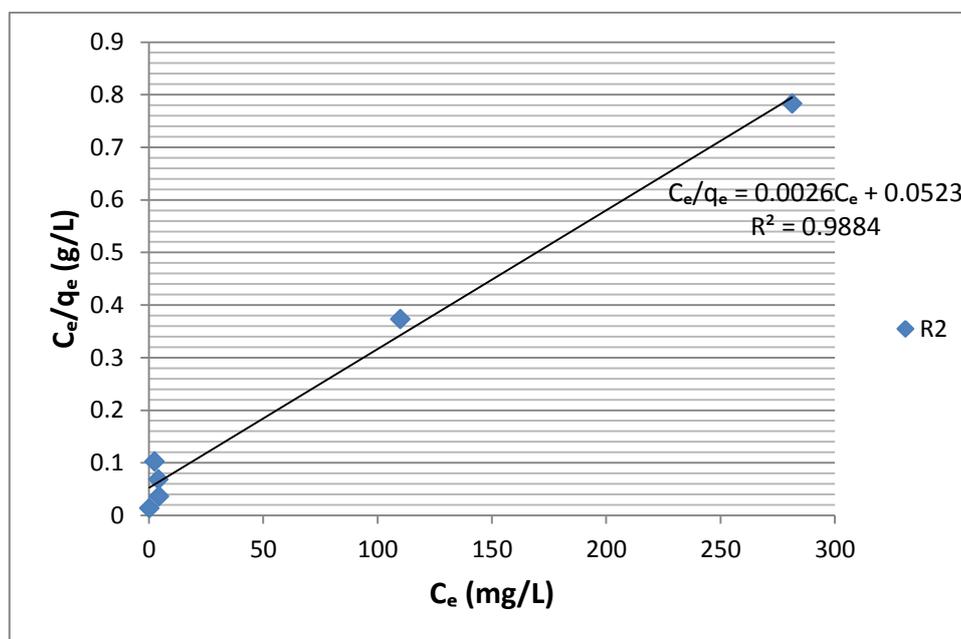


Figura 7: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R2).

Cuadro 10: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

Ecuación:		$C_e/q_e = 0.0031C_e + 0.0634$		
1/Qm	Qm	1/(Qm*K _a)	K _a	R ²
0.0031	322.580645	0.0634	0.0488959	0.982

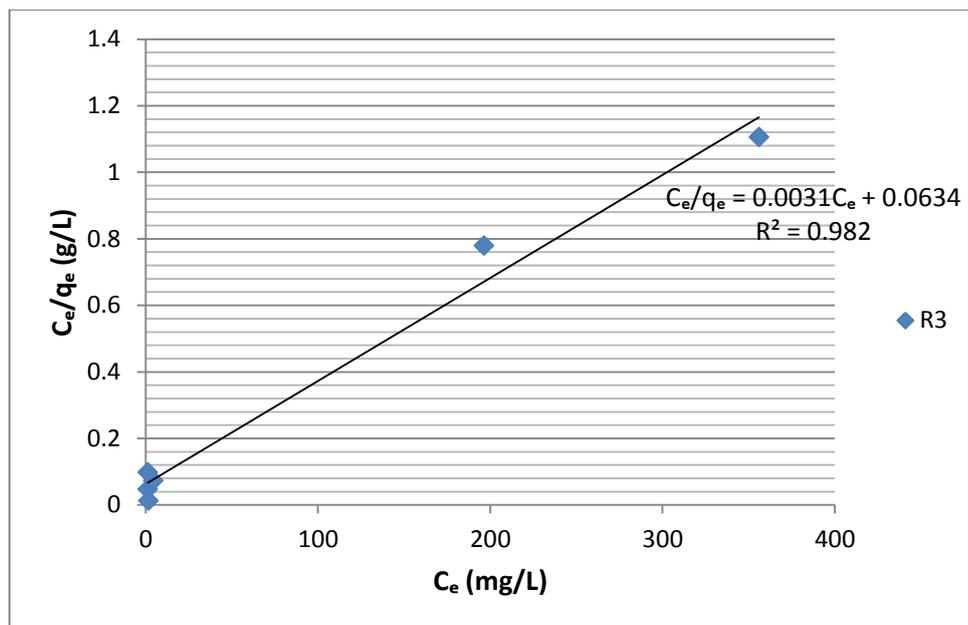


Figura 8: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

Cuadro 11: Parámetro adimensional de separación (L_a) para los PTPE.

Co (mg/L)	L_a		
	Langmuir		
	R1	R2	R3
25	8.21E-06	5.44E-06	7.86E-06
50	4.1E-06	2.72E-06	3.93E-06
125	1.64E-06	1.09E-06	1.57E-06
250	8.21E-07	5.44E-07	7.86E-07
700	2.93E-07	1.94E-07	2.81E-07
1000	2.05E-07	1.36E-07	1.97E-07

Cuadro 12: Isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb (II) sobre PTPE (R1).

Co (mg/L)	R1			
	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)	$\log C_e$	$\log q_e$
25	0.772	12.114	-0.11238	1.083288
50	3.25	23.375	0.511883	1.368752
125	6.28	59.36	0.79796	1.773494
250	9.8	120.1	0.991226	2.079543
700	229.1	235.45	2.360025	2.371899
1000	33.5	483.25	1.525045	2.684172

Cuadro 13: Isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R2).

Co (mg/L)	R2			
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	log Ce	log q _e
25	0.17	12.415	-0.76955	1.093947
50	2.427	23.7865	0.38507	1.376331
125	4.13	60.435	0.61595	1.781289
250	4.46	122.77	0.649335	2.089092
700	110	295	2.041393	2.469822
1000	281.3	359.35	2.44917	2.555518

Cuadro 14: Isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

Co (mg/L)	R3			
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	log Ce	log q _e
25	1.164	11.918	0.065953	1.076203
50	1.151	24.4245	0.061075	1.387826
125	4.42	60.29	0.645422	1.780245
250	1.528	124.236	0.184123	2.094247
700	196.3	251.85	2.29292	2.401142
1000	356	322	2.55145	2.507856

Cuadro 15: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R1).

Ecuación: $\text{Log } q_e = 0.6168 \text{ Log } C_e + 1.2691$				
1/n	n	LogK _f	K _f	R ²
0.6168	1.62127108	1.2691	18.5823228	0.755

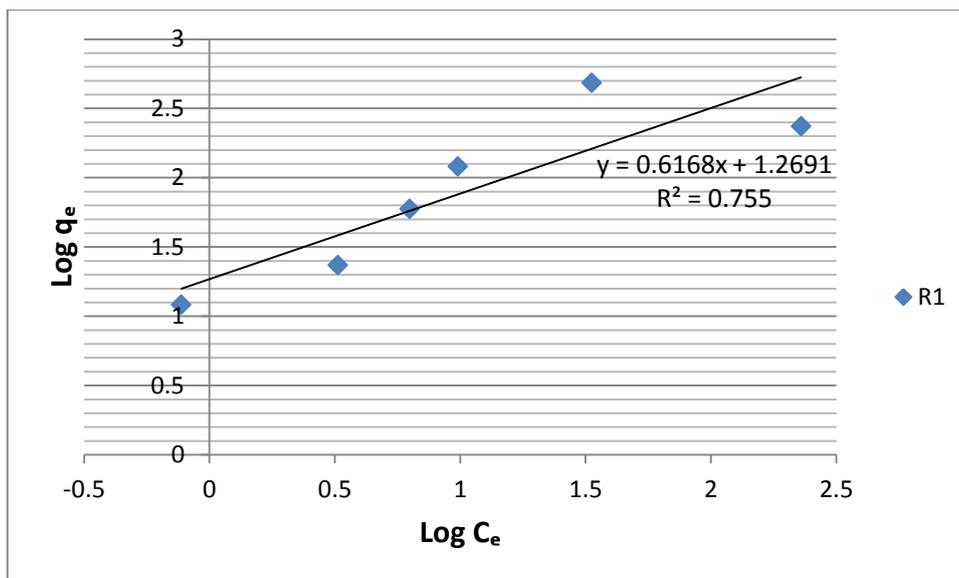


Figura 9: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R1).

Cuadro 16: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R2).

Ecuación: $\text{Log } q_e = 0.4736 \text{ Log } C_e + 1.4703$				
1/n	n	$\text{Log } K_f$	K_f	R^2
0.4736	2.11148649	1.4703	29.5324855	0.8956

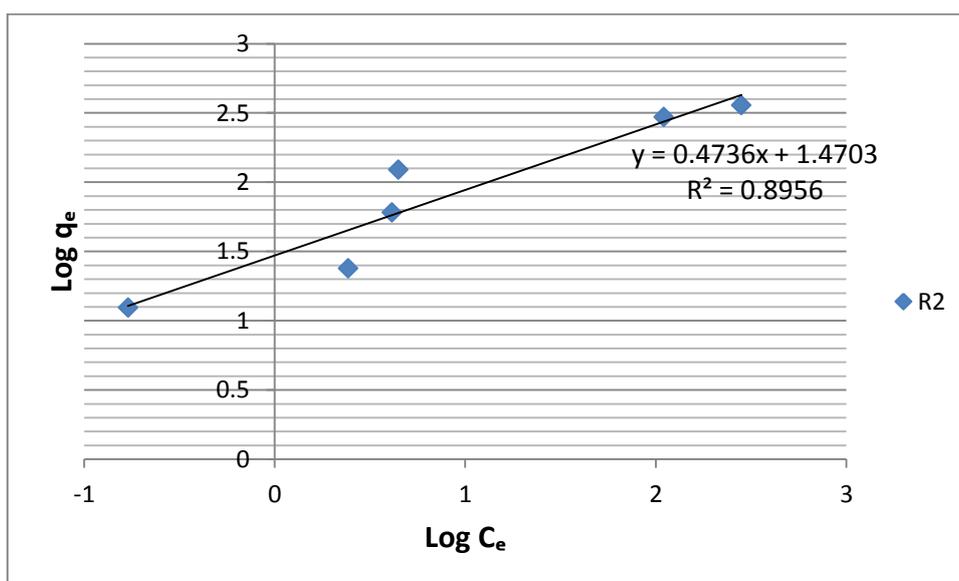


Figura10: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R2).

Cuadro 17: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

Ecuación:		$\text{Log } q_e = 0.4111 \text{ Log } C_e + 1.4771$		
1/n	n	Log K_f	K_f	R ²
0.4111	2.432498176	1.4771	29.99853181	0.6946

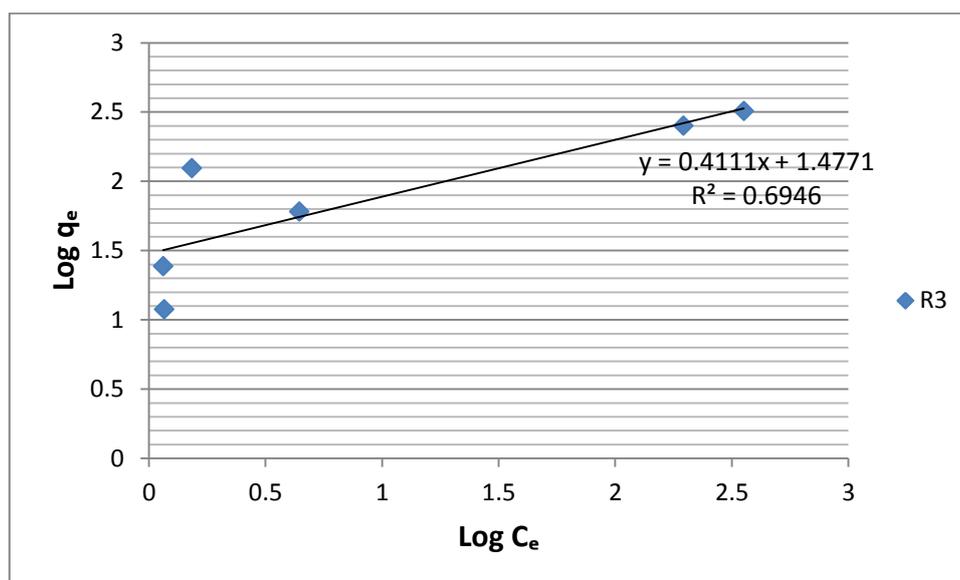


Figura 11: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPE (R3).

B.2. Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre convencional (PTPC).

Cuadro 18: Isotherma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Co (mg/L)	R1			
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	log Ce	log q _e
25	7.78	8.61	0.89098	0.935003
50	14.99	17.505	1.175802	1.243162
125	20.4	52.3	1.30963	1.718502
500	65.7	217.15	1.817565	2.33676
700	117.8	291.1	2.071145	2.464042

Cuadro 19: Isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Co (mg/L)	R2			
	Ce (mg/L)	qe (mg/g)	log Ce	log qe
25	7.02	8.99	0.846337	0.95376
50	13.64	18.18	1.134814	1.259594
125	18.54	53.23	1.26811	1.726156
500	97.4	201.3	1.988559	2.303844
700	158.6	270.7	2.200303	2.432488

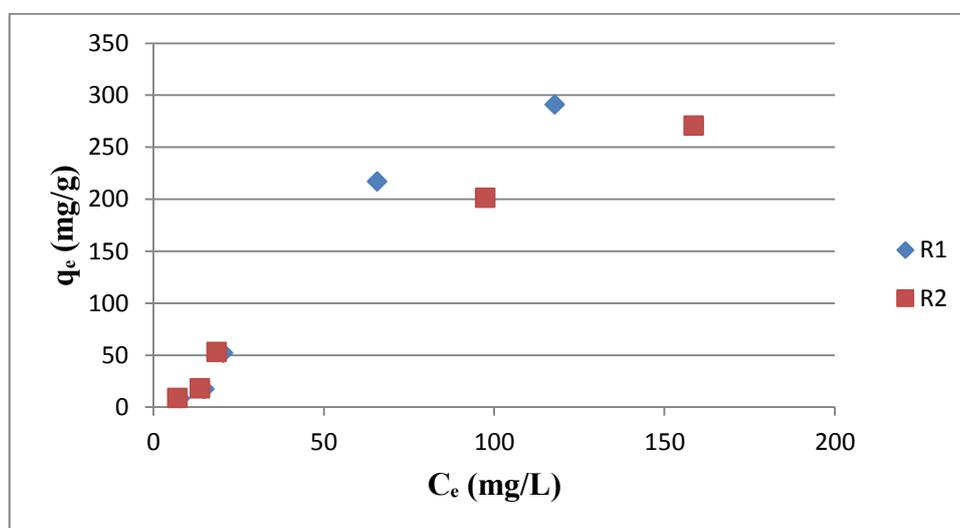


Figura 12: Isoterma de adsorción de Pb (II) sobre los PTPC.

Cuadro 20: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Ecuación: $\text{Log } q_e = 1.3556 \text{ Log } C_e - 0.2302$				
1/n	n	LogK _f	K _f	R ²
1.3556	0.73768073	-0.2302	0.58857255	0.9606

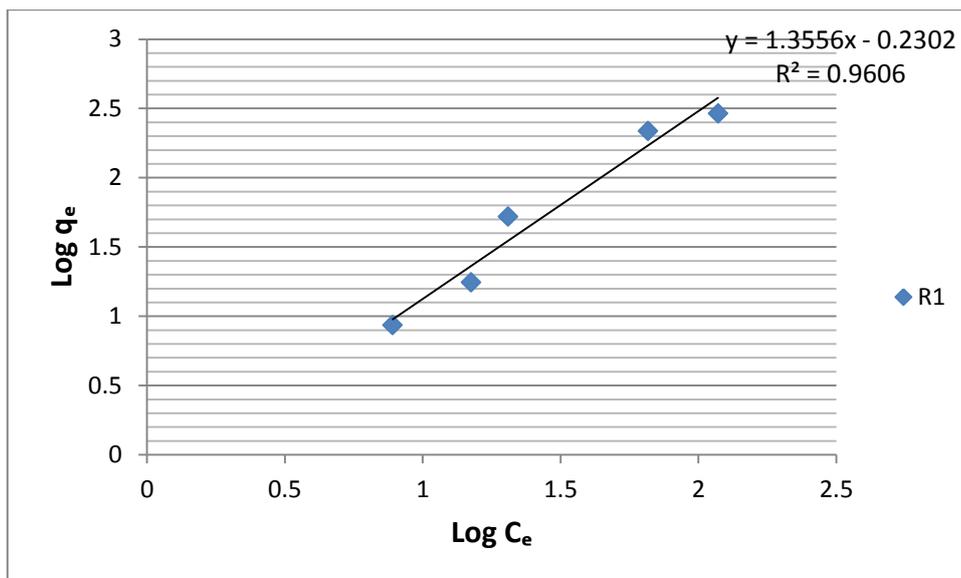


Figura 13: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Cuadro 21: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Ecuación: $\text{Log } q_e = 1.0819 \text{ Log } C_e + 0.1257$				
1/n	n	$\text{Log } K_f$	K_f	R^2
1.0819	0.92429984	0.1257	1.33567255	0.9545

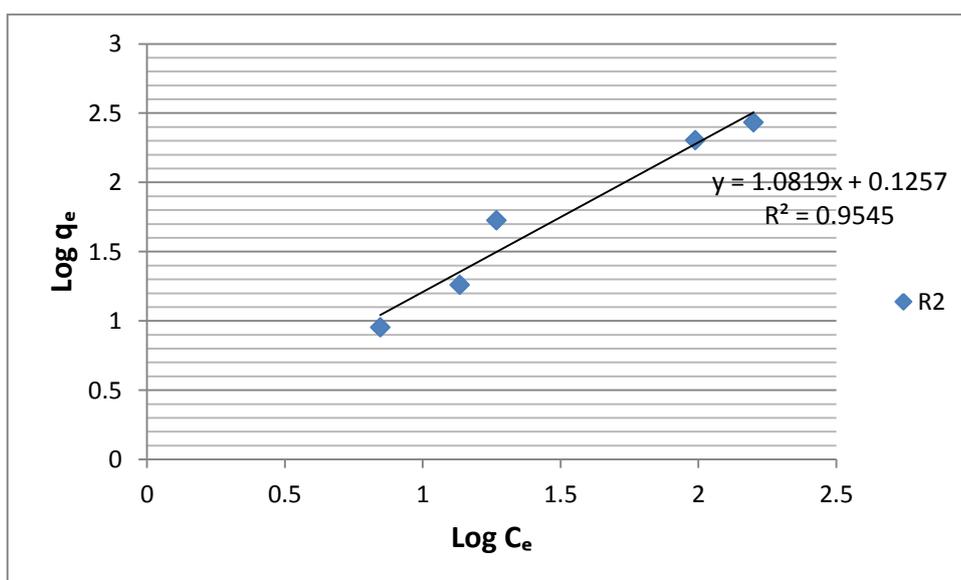


Figura 14: Modelo linealizado de la isoterma de Freundlich de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Cuadro 22: Isotherma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Co (mg/L)	R1		
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Ce/q _e
25	7.78	8.61	0.9036
50	14.99	17.505	0.856327
125	20.4	52.3	0.390057
500	65.7	217.15	0.302556
700	117.8	291.1	0.404672

Cuadro 23: Isotherma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Co (mg/L)	R2		
	Ce (mg/L)	q _e (mg/g)	Ce/q _e
25	7.02	8.99	0.780868
50	13.64	18.18	0.750275
125	18.54	53.23	0.3483
500	97.4	201.3	0.483855
700	158.6	270.7	0.585888

Cuadro 24: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Ecuación: $C_e/q_e = -0.004C_e + 0.7511$				
1/Qm	Qm	1/(Qm*K _a)	K _a	R ²
-0.004	-250	0.7511	-0.005325523	0.4172

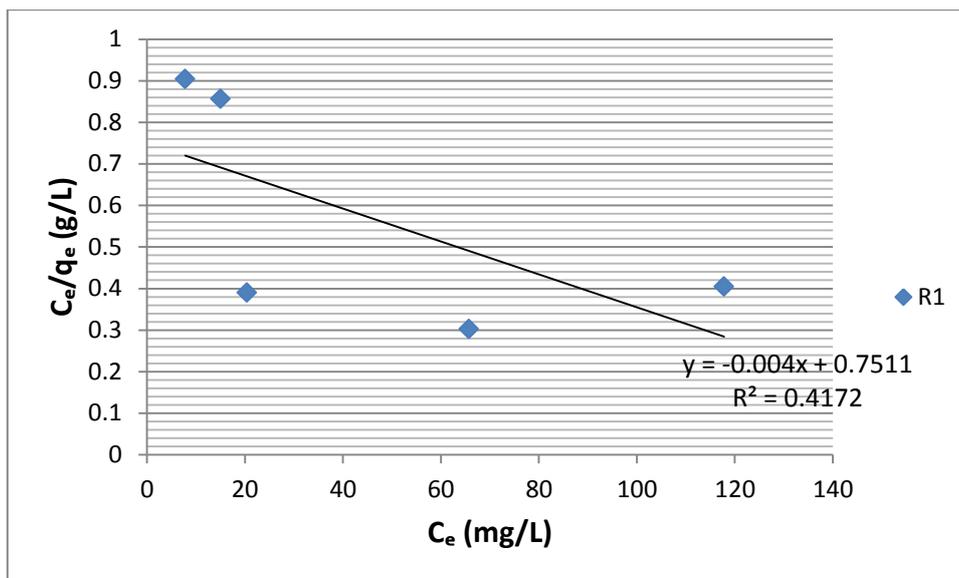


Figura 15: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R1).

Cuadro 25: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Ecuación: $C_e/q_e = -0.0007C_e + 0.6293$				
$1/Q_m$	Q_m	$1/(Q_m \cdot K_a)$	K_a	R^2
-0.0007	-1428.57143	0.6293	-0.00111235	0.0604

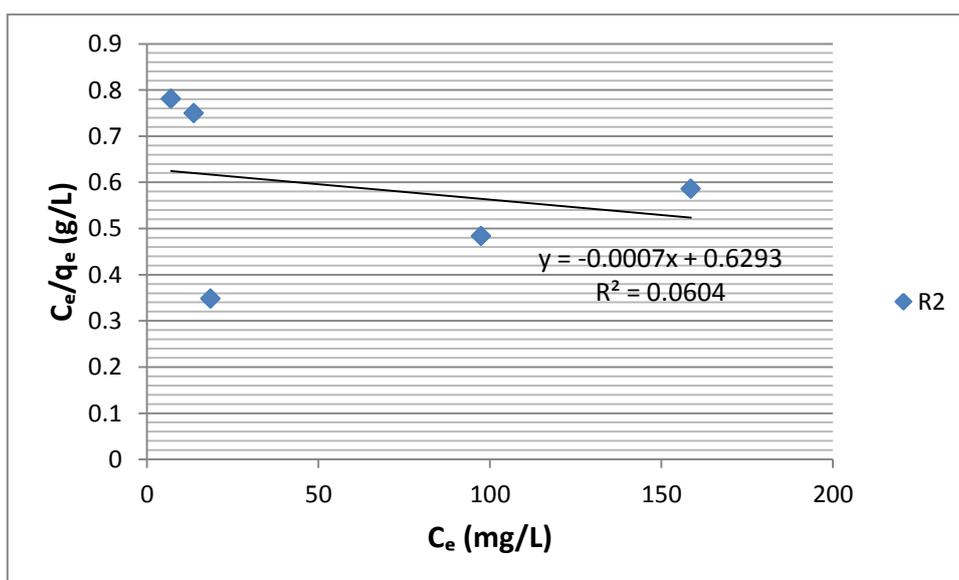


Figura 16: Modelo linealizado de la isoterma de Langmuir de la adsorción de Pb(II) sobre PTPC (R2).

Cuadro 26: Parámetro adimensional de separación (L_a) para los PTPC.

Co (mg/L)	L_a	
	Langmuir	
	R1	R2
25	-0.00012	-1.8E-05
50	-6E-05	-8.8E-06
125	-2.4E-05	-3.5E-06
500	-6E-06	-8.8E-07
700	-4.3E-06	-6.3E-07

C. Estudio Cinético.**C.1. Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE).****Cuadro 27:** Capacidad de adsorción de Pb (II) en el tiempo t (R1).

t (min)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t (g min/mg)
0	3000	580	363	0
5	3000	1250	262.5	0.019047619
10	3000	950	307.5	0.032520325
15	3000	820	327	0.04587156
30	3000	950	307.5	0.097560976
60	3000	1650	202.5	0.296296296
90	3000	1110	283.5	0.317460317
120	3000	1230	265.5	0.451977401
240	3000	6.2	449.07	0.534437838
360	3000	112	433.2	0.831024931
480	3000	610	358.5	1.338912134

Cuadro 28: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R1).

Ecuación: $t/q_t = 0.0025t + 0.0371$					
$1/q_e$	q_e (mg/g)	$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	k_2	R^2	h
0.0025	400	0.0371	0.00016846	0.9631	26.9536

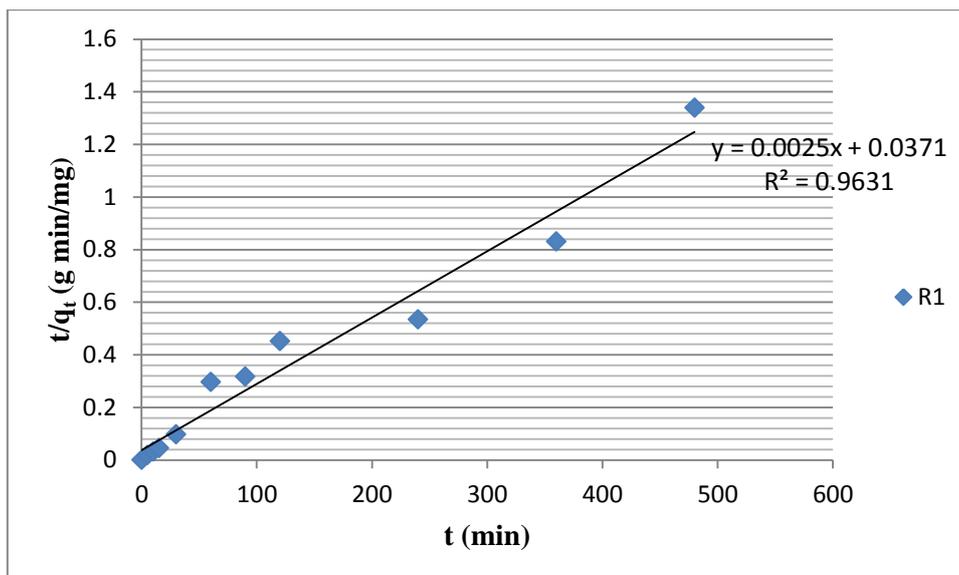


Figura 16: Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R1).

Cuadro 29: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R1).

Ecuación: $\log (q_e - q_t) = 0.0012 t + 2.2019$				
$\log q_e$	q_e (mg/g)	$k_1/2.303$	k_1 (L/min)	R^2
2.2019	159.184215	0.0012	0.0027636	0.3537

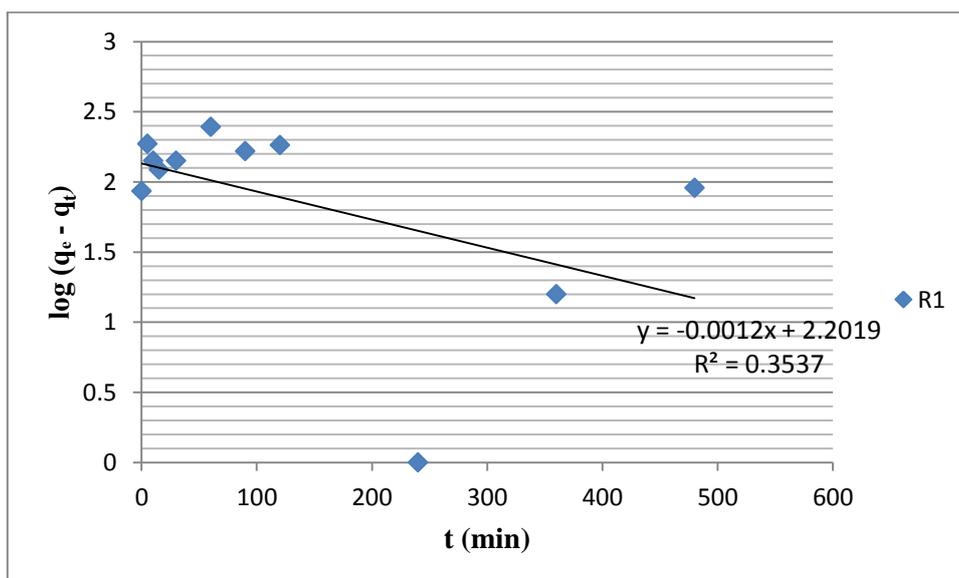


Figura 17: Modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R1).

Cuadro 30: Capacidad de adsorción de Pb(II) en el tiempo t (R2).

t (min)	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t (g min/mg)
0	3000	850	322.5	0
5	3000	730	340.5	0.014684288
10	3000	670	349.5	0.028612303
15	3000	650	352.5	0.042553191
30	3000	560	366	0.081967213
60	3000	710	343.5	0.174672489
90	3000	890	316.5	0.28436019
120	3000	580	363	0.330578512
240	3000	72	439.2	0.546448087
360	3000	430	385.5	0.93385214
480	3000	310	403.5	1.189591078

Cuadro 31: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R2).

Ecuación: $t/q_t = 0.0025t + 0.0132$					
$1/q_e$	q_e (mg/g)	$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	k_2	R^2	h
0.0025	400	0.0132	0.000473485	0.995	75.7568

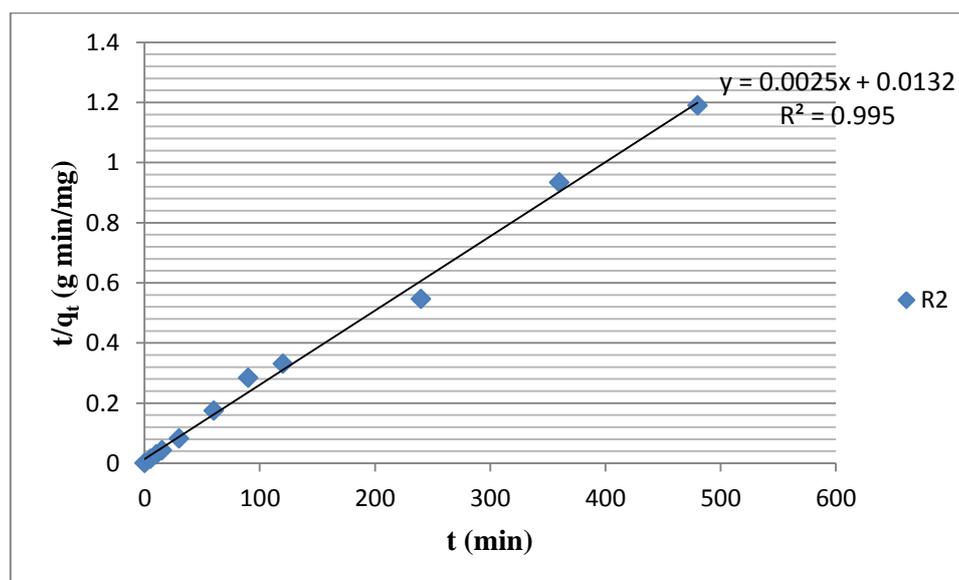


Figura 18: Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R2).

Cuadro 32: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R2).

Ecuación:		$\log (q_e - q_t) = 0.0009 t + 2.0049$		
$\log q_e$	q_e (mg/g)	$k_1/2.303$	k_1 (L/min)	R^2
2.0049	101.134656	0.0009	0.0020727	0.7789

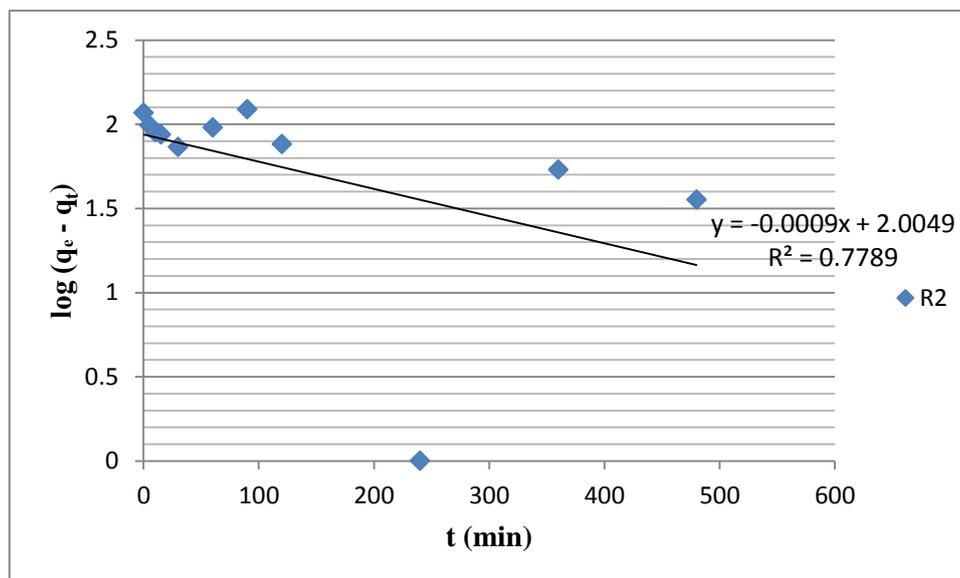


Figura 19: Modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R2).

Cuadro 33: Capacidad de adsorción de Pb(II) en el tiempo t (R3).

t (min)	C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t (g min/mg)
0	3000	1640	204	0
5	3000	970	304.5	0.016420361
10	3000	480	378	0.026455026
15	3000	410	388.5	0.038610039
30	3000	500	375	0.08
60	3000	510	373.5	0.16064257
90	3000	710	343.5	0.262008734
120	3000	810	328.5	0.365296804
240	3000	690	346.5	0.692640693
360	3000	380	393	0.916030534
480	3000	217	417.45	1.149838304

Cuadro 34: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R3).

Ecuación: $t/q_t = 0.0025t + 0.0203$					
$1/q_e$	q_e (mg/g)	$1/(k_2 \cdot q_e^2)$	k_2	R^2	h
0.0025	400	0.0203	0.00030788	0.9915	49.2608

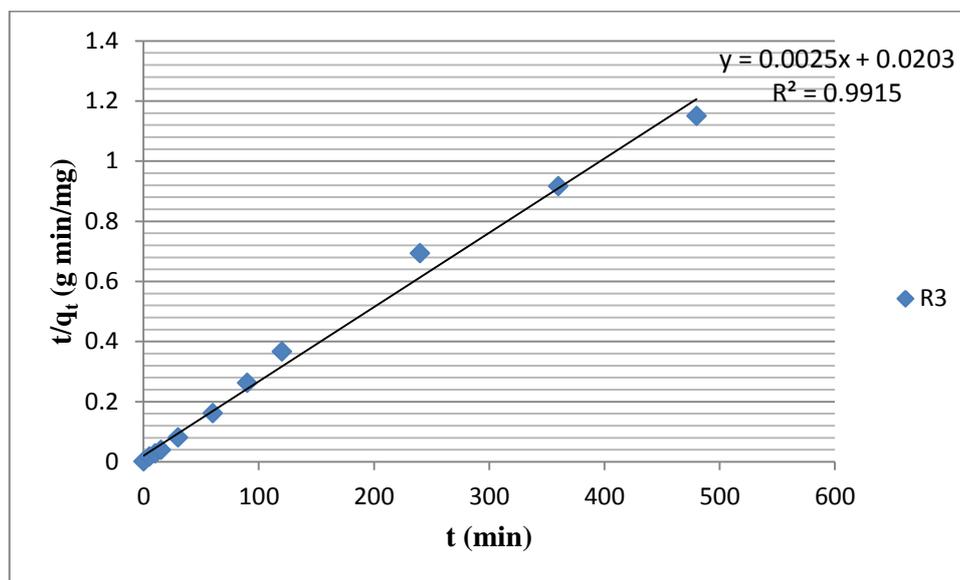


Figura 20: Modelo cinético de pseudo-segundo orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R3).

Cuadro 35: Ecuación y parámetros obtenidos del modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb (II) sobre los PTPE (R3).

Ecuación: $\log(q_e - q_t) = 0.0204 t + 3.0289$				
$\log q_e$	q_e (mg/g)	$k_1/2.303$	k_1 (L/min)	R^2
3.0289	1068.80875	0.0204	0.0469812	0.5352

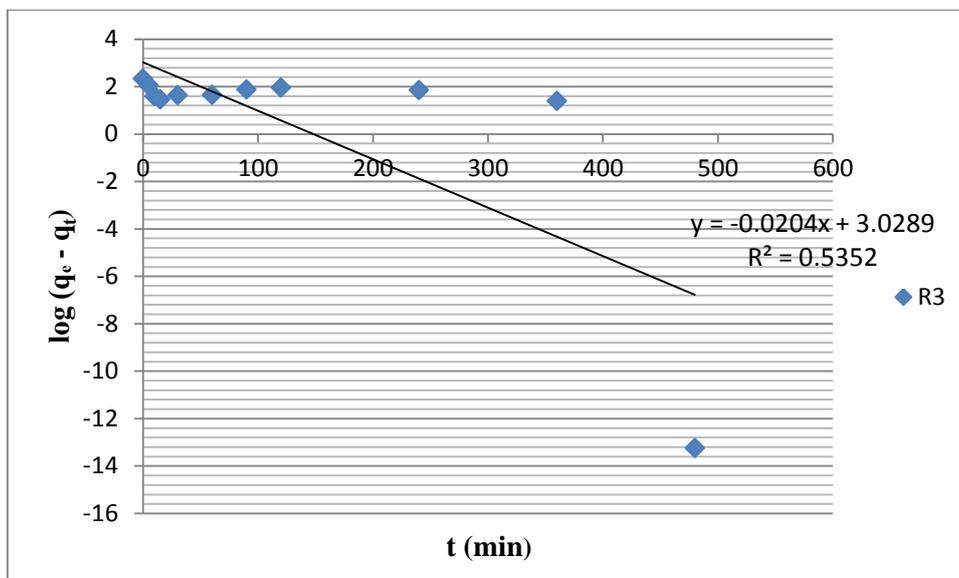


Figura 21: Modelo cinético de pseudo-primer orden de la adsorción de Pb(II) sobre los PTPE (R3).

TEST DE ADSORCIÓN CONTINUA

Muestra de ensayo: Residuos de pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE).

Cuadro 36: Valores de la concentración del efluente (C/C_0) y de los volúmenes de lecho (BV) obtenidos para la curva de ruptura de la adsorción de plomo en el bioadsorbente en estudio.

V_R (ml)	V_F (ml)	BV	C_0 (mg/L)	R1		R2		R3	
				C	C/C_0	C	C/C_0	C	C/C_0
74	74	1	0.893	0.174	0.1948488	0.147	0.1646137	0.194	0.2172452
	222	3		0.081	0.0907055	0.195	0.2183651	0.205	0.2295633
	444	6		0.1	0.1119821	0.165	0.1847704	0.215	0.2407615
	518	7		0.167	0.1870101	0.149	0.1668533	0.185	0.2071669
	592	8		0.13	0.1455767	0.138	0.1545353	0.261	0.2922732
	666	9		0.1	0.1119821	0.147	0.1646137	0.163	0.1825308
	740	10		0.142	0.1590146	0.141	0.1578947	0.452	0.5061590

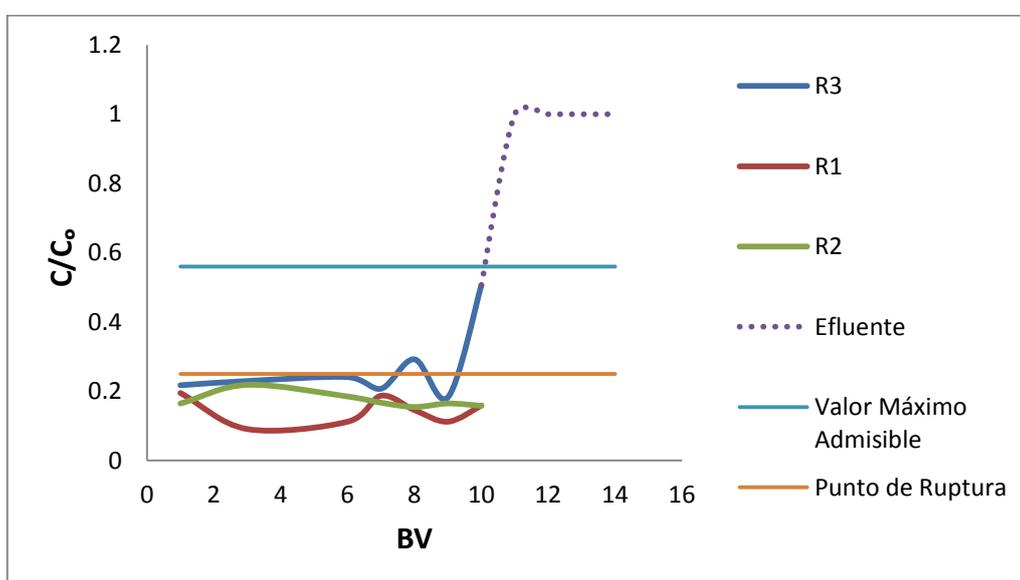


Figura 22: Curva de ruptura de la adsorción de plomo sobre PTPE.

ANEXO 2 – RESULTADOS DE LABORATORIO

En el presente ANEXO se muestran los informes de ensayos de los laboratorios de la USAQ, CIQTOBIA y LASPAF, las dos primeras para las pruebas de FTIR y la última para las determinaciones del contenido de Pb (II).



INFORME DE ENSAYO
N° 233-2014

Cliente : **SRTA. CARMEN PALOMINO AMORÍN**
Dirección : **Jr. Ismael Bielich 869 - Surco**
Referencia USAQ : **179-01**
Muestra : **PELO DE VACA**
Cotización : **237-2014/USAQ-FQIQ**
Fecha de Recepción : **02/09/2014**
Fecha de Emisión : **05/09/2014**

RESULTADO DE ANALISIS DE: ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Código de Muestra USAQ	Referencia y Código del Cliente	Observaciones
179-01	PELO DE VACA	Del análisis FT-IR se observa que el espectro de la muestra presenta los siguientes picos: (cm⁻¹) 1053.13 1238.30 1392.61 1450.47 1516.05 1631.78 2877.79 2962.66 3078.39 3271.27 El espectro de la muestra es similar al espectro de PROTEIN (HUMAN HAIR) DuraSamIR-±U en 92.30 % de probabilidad según la biblioteca espectral. • 21 Polymer

Bandas Características de la Muestra 179-01

Se muestran absorciones características a 3271.27 cm⁻¹ (O-H stretch); 3078.30 cm⁻¹ (=C-H aromático stretch); 2962.66 cm⁻¹ (-C-H asimétrico stretch); 2877.79 cm⁻¹ (-C-H simétrico stretch); 1631.78 cm⁻¹ (C=C alqueno stretch); 1516.05 cm⁻¹ (C=C aromático stretch); 1238.30cm⁻¹ (C-C-O-C- stretch). Se asemeja al espectro de Protein (Human Hair) Dura Sampl R -±U en 92.30 %

Muestra Proporcionada por el Cliente:

Método: Determinación de Compuestos por FT-IR - USAQ-ME-10

Quím. María Angélica Rodríguez Best

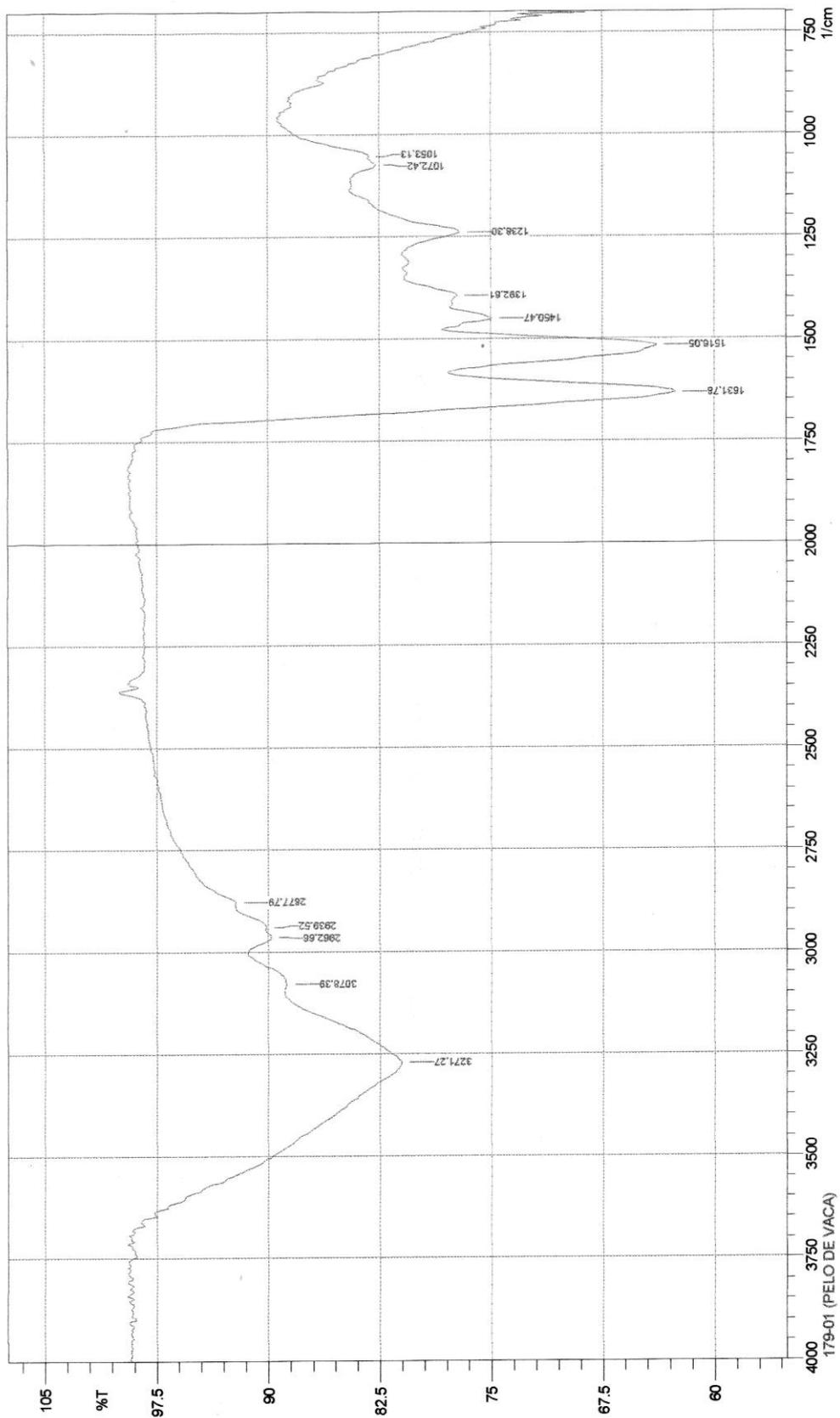
DIRE Directora de la USAQ

CQP: 597

Nota: El presente informe sólo es válido en su estado original y se refiere únicamente a la muestra analizada, cualquier corrección o enmienda en el contenido del presente informe lo anula automáticamente.

Observ.: La muestra podrá ser devuelta después del plazo de 15 días calendarios de entregado el Informe de Ensayo, pasado el tiempo indicado no se aceptarán reclamos ni devoluciones.

IE-233-2014 CARMEN PALOMINO AMORÍN(Página 1 de 1)



Date/Time; 03/09/2014 08:49:23 a.m.
 User; PC 03

No. of Scans;
 Resolution;

Comment;
 179-01 (PELO DE VACA)



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA



UNIDAD DE SERVICIOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS

INFORME DE ENSAYO
N° 236-2014

Cliente : **SRTA. CARMEN PALOMINO AMORÍN**
Dirección : **Jr. Ismael Biclich 869 - Surco**
Referencia USAQ : **179-02**
Muestra : **PELO DE VACA HIDROLIZADO**
Cotización : **239-2014/USAQ-FQIQ**
Fecha de Recepción : **08/09/2014**
Fecha de Emisión : **09/09/2014**

RESULTADO DE ANALISIS DE: ESPECTROFOTOMETRIA INFRARROJA

Código de Muestra USAQ	Referencia y Código del Cliente	Observaciones
179-02	PELO DE VACA HIDROLIZADO	Del análisis FT-IR se observa que el espectro de la muestra presenta los siguientes picos: (cm⁻¹) 1049.28 1072.42 1238.30 1388.75 1450.47 1519.91 1631.78 2877.79 2958.80 3066.82 3271.27 El espectro de la muestra es similar al espectro de PROTEIN (HUMAN HAIR) DuraSamIR-±U en 94.10 % de probabilidad según la biblioteca espectral. • 21 Polymer

Bandas Características de la Muestra 179-01

Se muestran absorciones características a 3271.27 cm⁻¹ (O-H stretch); 3066.82 cm⁻¹ (=C-H aromático stretch); 2958.80 cm⁻¹ (-C-H alcano asimétrico stretch); 2877.79 cm⁻¹ (-C-H alcano simétrico stretch); 1631.78 cm⁻¹ (C=C alqueno stretch); 1519.91 cm⁻¹ (C=C aromático stretch); 1238.30cm⁻¹ (-CO-C-strech). Se asemeja al espectro de **Protein (Human Hair) Dura SamplI R -±U** en **94.10 %**

Muestra Proporcionada por el Cliente.

Método: Determinación de Compuestos por FT-IR - USAQ-ME-10

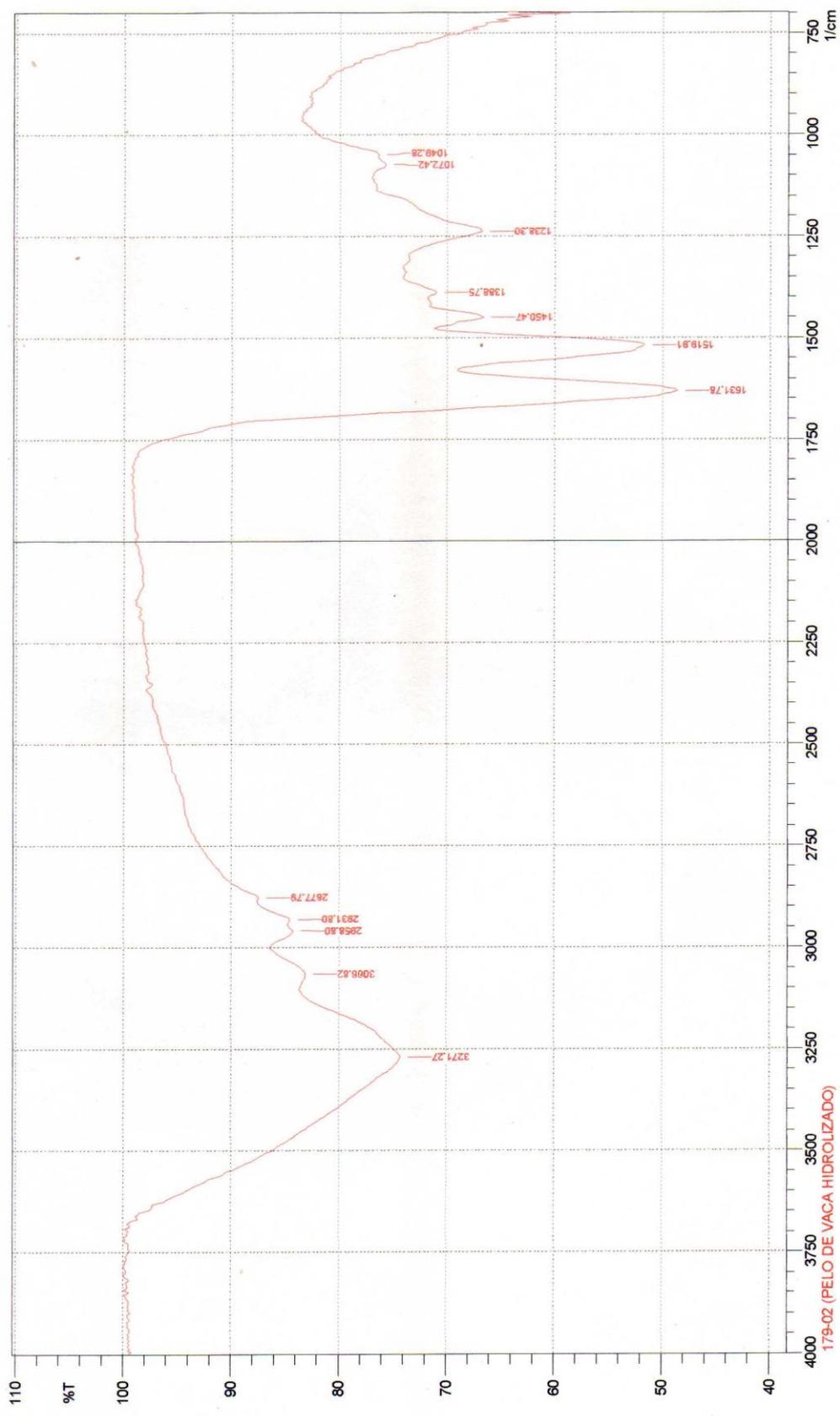


Quím. Maria Angélica Rodríguez Best
Directora de la USAQ
CQP: 597

Nota: El presente informe sólo es válido en su estado original y se refiere únicamente a la muestra analizada, cualquier corrección o enmienda en el contenido del presente informe lo anula automáticamente.

Observ.: La muestra podrá ser devuelta después del plazo de 15 días calendarios de entregado el Informe de Ensayo, pasado el tiempo indicado no se aceptarán reclamos ni devoluciones.

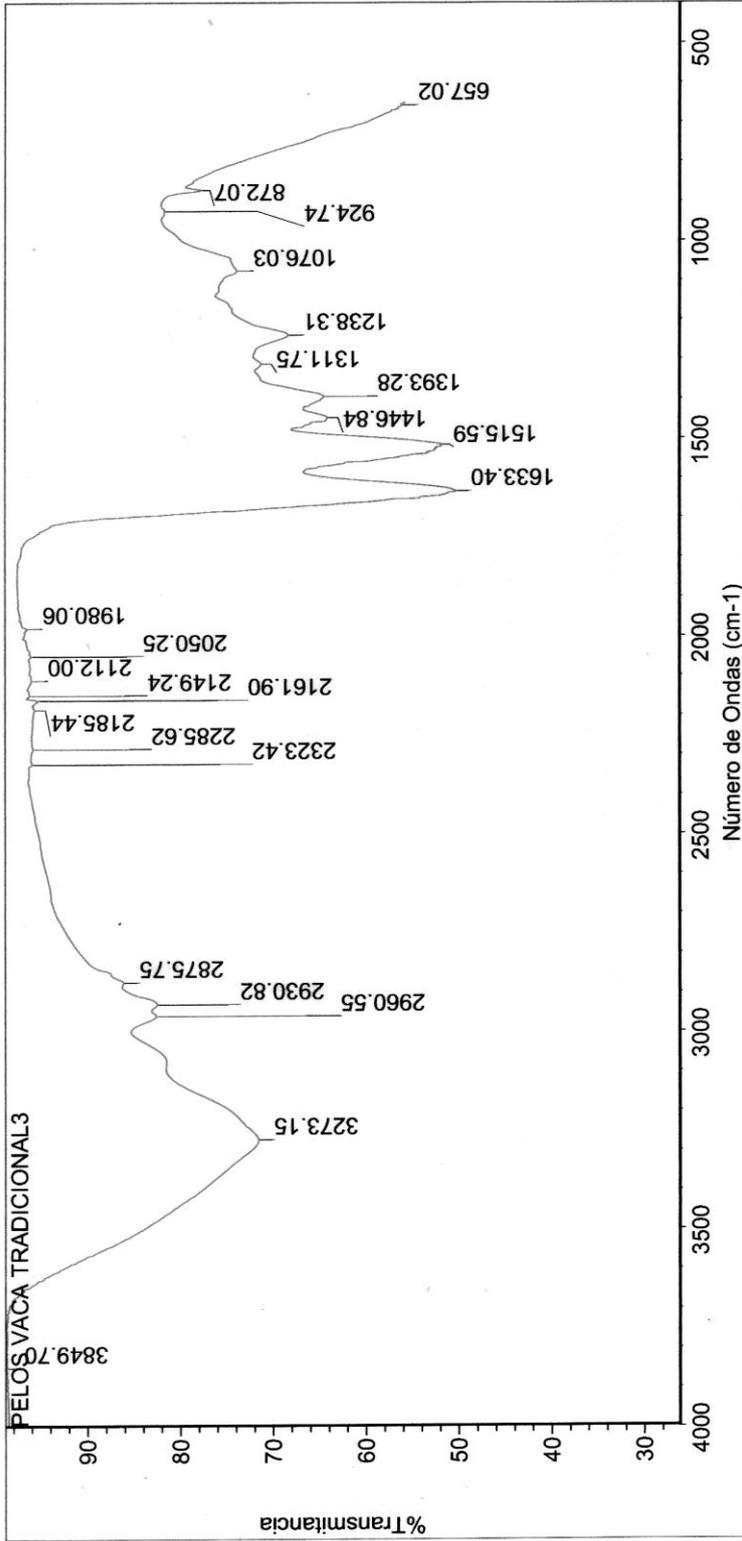
IE-236-2014 CARMEN PALOMINO AMORIN(Página 1 de 1)



Date/Time; 05/09/2014 08:33:59 a.m.
User; PC 03

No. of Scans;
Resolution;

Comment;
179-02 (PELO DE VACA HIDROLIZADO)



Jue Sep 17 12:32:14 2015 (GMT-05:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: PELOS VACA TRADICIONAL3

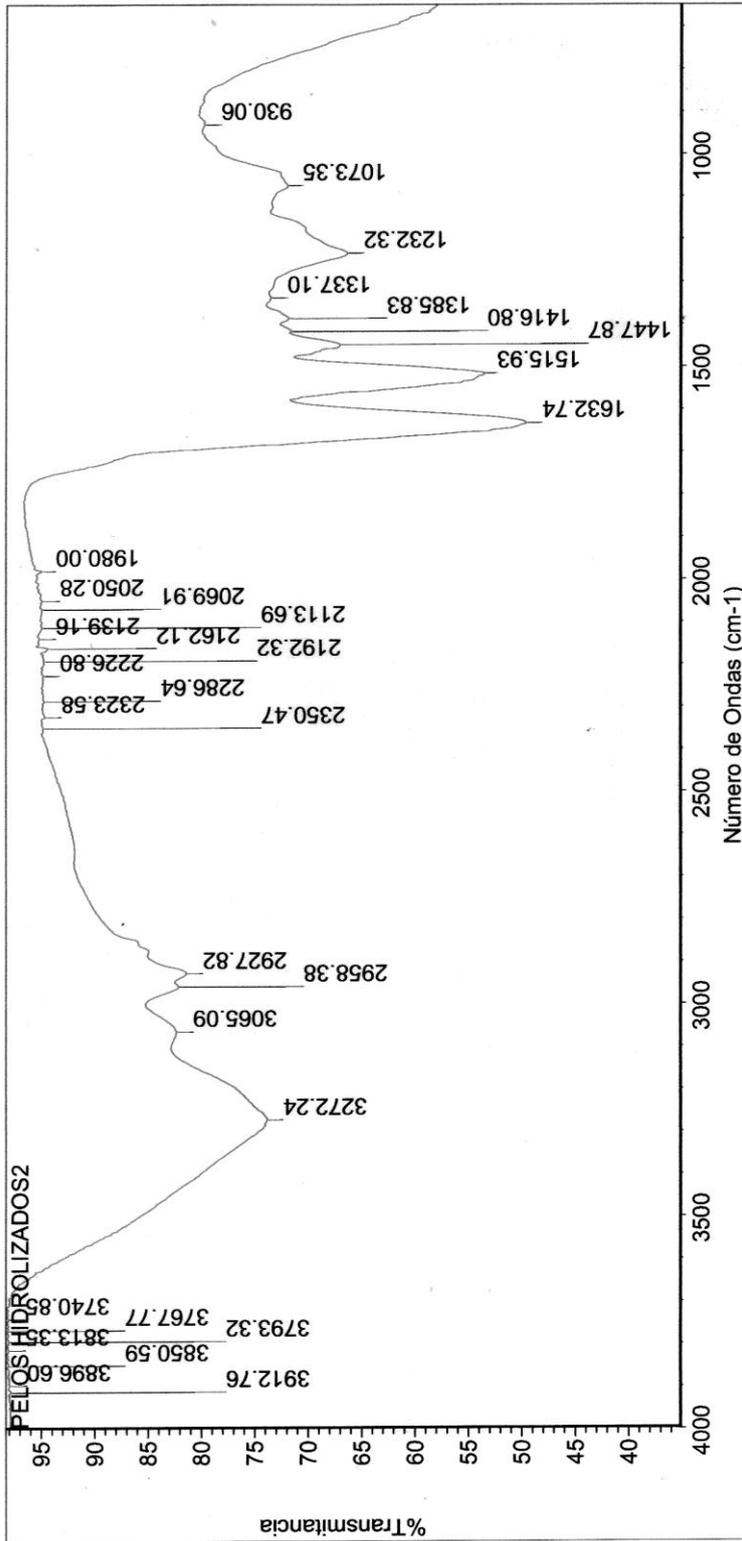
Región: 4000.00 400.00

Umbral absoluto: 98.659

Sensibilidad: 97

Lista de picos:

Posición:	Intensidad:
657.02	55.993
872.07	77.652
924.74	81.587
1076.03	73.790
1238.31	68.259
1311.75	71.190
1393.28	64.344
1446.84	63.995



Jue Sep 17 12:49:33 2015 (GMT-05:00)

BUSCAR PICOS:

Espectro: PELOS HIDROLIZADOS2

Región: 4000.00 650.00

Umbral absoluto: 98.243

Sensibilidad: 97

Lista de picos:

Posición:	Intensidad:
930.06	79.673
1073.35	71.893
1232.32	66.270
1337.10	73.402
1385.83	71.713
1416.80	71.512
1447.87	66.969
1515.93	53.375



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
REFERENCIA : H.R. 44487
MUESTRA : SOLUCION DE PLOMO
FECHA : 07/04/2014

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
1498	0'		580.0
1499	1 hr.		1650.0
1500	1 1/2 hrs.		1110.0
1501	2 hrs.		1230.0
1502	4 hrs.		6.2
1503	5'		1250.0
1504	6 hrs.		112.0
1505	8 hrs.		610.0
1506	10'		950.0
1507	15'		820.0
1508	30'		950.0



Dr. Sady García Bendezu
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
REFERENCIA : H.R. 44586
MUESTRA : SOLUCION DE PLOMO
FECHA : 07/04/2014

Lab	Número Muestra Claves	Pb ppm
1570	R 20'	850.0
1571	3 R2 bk	650.0
1572	5 R2	730.0
1573	10' R2	670.0
1574	15' R2	650.0
1575	30' R2	560.0
1576	60' R2	710.0
1577	90' R2	890.0
1578	120' R2	580.0
1579	240' R2	72.0
1580	360' R2	430.0
	480' R2	310.0



Dr. Sady García Bendezú
Jefe del Laboratorio



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA
FACULTAD DE AGRONOMIA
LABORATORIO DE ANALISIS DE SUELOS, PLANTAS, AGUAS Y FERTILIZANTES



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA
REFERENCIA : H.R. 44642
MUESTRA : SOLUCION DE PLOMO
FECHA : 07/04/2014

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
1583	0' R3		1640.0
1584	5' R3		970.0
1585	10' R3		480.0
1586	15' R3		410.0
1587	30' R3		500.0
1588	60' R3		510.0
1589	90' R3		710.0
1590	120' R3		810.0
1591	240' R3		690.0
1592	360' R3		380.0
1593	480' R3		217.0
	bk 4 R2		21000.0
	bk 4 R3		1450.0



Dr. Sady García Bendezú
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
REFERENCIA : H.R. 41674
MUESTRA : SOLUCIONES DE PLOMO
FECHA : 09/09/2013

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
3573	pH3		0.393
3574	pH4		0.160
3575	pH5		0.180
3576	pH6		0.292
3577	pH7		0.112
3578	pH8		0.178



Dr. Sady García Bendejú
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
REFERENCIA : H.R. 43183
MUESTRA : SOLUCIONES DE PLOMO
FECHA : 13/12/2013

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
6297	pH 3		0.116
6298	pH 3B		0.174
6299	pH 4		0.129
6300	pH 5		0.061
6301	pH 6		0.070
6302	pH 6B		0.061
6303	pH 7		0.045
6304	pH 8		0.572
6305	pH 8B		0.159



Dr. Sedy García Bendezu
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
REFERENCIA : H.R. 44064
MUESTRA : SOLUCIONES DE PLOMO
FECHA : 25/02/2014

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
803	pH 5		0.174
804	pH 6		0.193
805	pH 7		0.263



Dr. Sady García Bendezú
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA
REFERENCIA : H.R. 44260
MUESTRA : SOLUCIONES DE PLOMO
FECHA : 17/03/2014

Lab	Número Muestra		Pb mg/L
	Claves		
1302	pH 3		0.745
1303	pH 4		0.758
1304	pH 8		0.766
1305	2.5 R		1.164
1306	2.5 R1		0.772
1307	5 R		1.151
1308	12.5 R		4.420
1309	25 R		1.528
1310	50 R		173.900
1311	70 R		196.300
1312	70 R1		142.300
1313	100 R		356.000



Dr. Sady García bendeziú
Jefe del Laboratorio



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA LA MOLINA
FACULTAD DE AGRONOMIA
LABORATORIO DE ANALISIS DE SUELOS, PLANTAS, AGUAS Y FERTILIZANTES



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA
REFERENCIA : H.R. 45004
MUESTRA : EFLUENTE
FECHA : 16/05/2014

Lab	Número Muestra	Pb ppm
	Claves	
2093		0.893



Genny García Bendezi
Jefe del Laboratorio

Av. La Molina s/n Campus UNALM
Telf.: 614-7800 Anexo 222 Telefax: 349-5622
e-mail: labsuelo@lamolina.edu.pe



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
MUESTRA DE : EFLUENTE TRATADO
REFERENCIA : H.R. 45734
FECHA : 10/07/2014

Lab	Número Muestra Claves	Pb ppm
2837	RP 1, Repetición 1	0.174
2838	RP 2, Repetición 1	0.143
2839	RP 3, Repetición 1	0.081
2840	RP 4, Repetición 1	0.189
2841	RP 5, Repetición 1	0.135
2842	RP 6, Repetición 1	0.100
2843	RP 7, Repetición 1	0.167
2844	RP 8, Repetición 1	0.130
2845	RP 9, Repetición 1	0.100
2846	RP 10, Repetición 1	0.142
2847	RS 1, Repetición 2	0.147
2848	RS 2, Repetición 2	0.158
2849	RS 3, Repetición 2	0.195
2850	RS 4, Repetición 2	0.180
2851	RS 5, Repetición 2	0.142
2852	RS 6, Repetición 2	0.165
2853	RS 7, Repetición 2	0.149
2854	RS 8, Repetición 2	0.138
2855	RS 9, Repetición 2	0.147
2856	RS 10, Repetición 2	0.141



Sady García Bendeza
Jefe del Laboratorio



INFORME DE ANALISIS ESPECIAL

SOLICITANTE : DEPARTAMENTO DE QUIMICA
PROCEDENCIA : LIMA/ LIMA/ LA MOLINA
MUESTRA DE : EFLUENTE TRATADO
REFERENCIA : H.R. 45734
FECHA : 10/07/2014

Lab	Número Muestra		Pb ppm
	Claves		
2857	RT 1, Repetición 3		0.194
2858	RT 2, Repetición 3		7.70
2859	RT 3, Repetición 3		0.303
2860	RT 4, Repetición 3		3.96
2861	RT 5, Repetición 3		0.344
2862	RT 6, Repetición 3		0.215
2863	RT 7, Repetición 3		0.185
2864	RT 8, Repetición 3		0.261
2865	RT 9, Repetición 3		0.163
2866	RT 10, Repetición 3		0.452



Dr. Sady García Bendezo
Jefe del Laboratorio

ANEXO 3 – PANEL FOTOGRÁFICO

En el presente ANEXO se muestran figuras (fotografías) de la etapa de ribera de la curtiembre, así como otros elementos de importancia durante la elaboración de esta tesis.



Figura 1: Botal utilizado en el proceso de la curtiembre.



Figura 2: Piel de vacuno en el proceso de remojo (etapa de ribera).



Figura 3: Piel de vacuno a la salida del proceso de pelambre.



Figura 4: Residuos de pelos filtrados a la salida del efluente del proceso de pelambre.



Figura 5: Botal pequeño usado para el lavado de los residuos de pelos.



Figura 6: Lavado de los residuos de pelos del proceso de pelambre.



Figura 7: Agitador magnético. Marca VELP SCIENTIFICA.



Figura 8: pH-metro, modelo HI 8424. Marca HANNA.



**Figura 9: Fig. de la izquierda - pelos tratados del pelambre enzimático (PTPE).
Fig. de la derecha – pelos tratados del pelambre convencional (PTPC).**



Figura 10: Muestra utilizada del efluente de la industria de fabricación de baterías.