

Bioadsorción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) con Residuos Lignocelulósicos en Aguas Residuales. Una aplicación en Curtiembres

Dora Luz Gómez Aguilar

**Universidad de Manizales
Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas
Doctorado en Desarrollo Sostenible
Manizales
Agosto 2019**

**Bioadsorción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III) y (VI) con Residuos Lignocelulósicos
en Aguas Residuales. Una aplicación en Curtiembres**

Dora Luz Gómez Aguilar

Tesis doctoral para optar al título de Doctora en Desarrollo Sostenible

**Director: Jhon Fredy Betancur Pérez
Docente Investigador Universidad de Manizales; Centro de Investigación en Medio
Ambiente y Desarrollo Sostenible - CIMAD (Manizales, Caldas, Colombia)**

**Universidad de Manizales
Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas
Doctorado en Desarrollo Sostenible
Manizales
Junio 2019**

Nota de Aceptación

Jurado 1

Jurado 2

Jurado 3

Bogotá D.C. (fecha, mes, año)

Dedicatoria

Esta tesis doctoral está dedicada a mi Dios y a la Virgencita que siempre están brindándome paciencia, sabiduría y fortaleza en momentos difíciles.

A mi padrecito hermoso, Juan de Jesús Gómez Garnica, quien ya está descansando en el cielo y quien siempre fue y será mi líder en toda mi formación.

A mi esposo Albeiro y mi hijo Julián Santiago, por ser siempre mi inspiración a lo largo de este proceso.

A mi mamita María Cenaida, mis hermanos Juan, Jairo, Ivonne y Leidy, mis sobrinos Nicolás, Alejandra y Samuel, mis cuñadas Martica y Angélica; por ser siempre mi hermosa familia.

A mi suegra Sagrario, mi suegro Braulio, mi cuñada Yudy y cuñados Javier, Hermes y Mauricio; por toda su comprensión.

Agradecimientos

Para la realización de esta tesis doctoral agradezco de todo corazón a los Doctores Crispín Celis y Óscar Rodríguez, profesores del Departamento de Química de la Pontificia Universidad Javeriana, por toda su colaboración.

A mi director, Doctor Jhon Fredy Betancourt, por todos sus aportes en la investigación.

Al Doctor Juan Pablo Rodríguez, profesor de la Universidad Distrital Francisco José de Caldas, por su inmenso apoyo en la ejecución de la investigación.

Al Ingeniero Ambiental Edison Fabián Monroy, por ser una excelente persona y por su inmensa colaboración.

A la Ingeniera Brenda Ximena Bermúdez Caicedo, por su inmensa colaboración.

A mis amigos Jhon Serrano, Javier Andrés Esteban Muñoz y Ana Gómez, por todo su apoyo.

A mi Universidad Pedagógica Nacional por ser la institución donde laboro y por todo el apoyo que me brindó para la realización del Doctorado.

A todas las personas que de alguna u otra forma me colaboraron en la realización de esta tesis.

Resumen ejecutivo.

En la actualidad una de las preocupaciones a nivel mundial es contribuir con la reducción de la carga contaminante de diferentes sustancias químicas vertidas a fuentes hídricas, provenientes de las descargas de Aguas Residuales Industriales no tratadas, las cuales ocasionan un impacto negativo al ecosistema. Para ello, se propuso la tesis doctoral "Bioadsorción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) con Residuos Lignocelulósicos en Aguas Residuales. Una aplicación en Curtiembres" la cual consta de tres capítulos. En el capítulo I, el trabajo investigativo recopila antecedentes relacionados en los campos de la Sostenibilidad y el Desarrollo Sostenible entre el período 2010 a 2018; de igual forma, incluye una indagación bibliométrica de la remoción de metales pesados como Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) empleando residuos agrícolas como pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz en el mismo lapso de tiempo mencionado, revisión de la composición bromatológica y lignocelulósica de cada residuo agrícola 1990 a 2017, compendio de las curtiembres existentes a nivel internacional, latinoamericano y en Colombia 2010 a 2018, recopilación de los límites máximos permitidos para diversos contaminantes en el sector de curtiembres en diferentes países 1993 a 2015, y las tecnologías convencionales, avanzadas y no convencionales empleadas para la remoción de metales pesados, específicamente cromo, en las industrias de curtiembres 1991 a 2018.

En el capítulo II se expone el diseño y ejecución experimental llevado a cabo en la presente investigación, el cual consistió en la recolección y preparación de los materiales lignocelulósicos (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) procedentes de fincas cafeteras ubicadas en Caldas (Colombia), determinación de la composición bromatológica y lignocelulósica de los bioadsorbentes, identificación del pH óptimo de cada metal (Mn (II), Zn (II), Pb, Cr(III) y (VI)), con los diferentes bioadsorbentes, selección del bioadsorbente más eficiente, determinación de las cinéticas e isotermas para cada metal y propuesta de un mecanismo de adsorción para los metales mencionados con la superficie del bioadsorbente empleando aguas residuales sintéticas. Para los datos obtenidos experimentalmente, se realizó un análisis estadístico en el cual se utilizó el software versión gratuita XLSTAT, permitiendo identificar el tipo de distribución que mejor se ajustaba al comportamiento de los datos; además, como la determinación del pH óptimo y el bioadsorbente que fue más eficiente para la remoción de cada metal, encontrándose que los pH óptimos para la remoción de Pb (II) y Cr (VI) fue de 2 unidades de pH; para el caso del Mn (II), el pH óptimo fue de 4 unidades de pH; y para el Zn (II) y Cr (III) el pH óptimo fue de 5 unidades de pH; de igual forma, al hacer el comparativo entre los diferentes bioadsorbentes, se concluyó que la pulpa de café en comparación al seudotallo de plátano y la tusa de maíz fue la más eficiente para la remoción de los metales pesados en mención. Con relación a las cinéticas de adsorción, se presentó un comportamiento de pseudo segundo orden de Ho y McKay; y las isotermas de adsorción, se ajustaron al modelo linealizado de Langmuir para todos los metales pesados. Por último, se realizó la aplicación de la correlación de Spearman para la interpretación de diferencias significativas entre los diferentes ensayos y se hizo uso de la prueba de hipótesis de Kruskal-Wallis para las inferencias estadísticas.

Con las pruebas experimentales obtenidas en las aguas residuales sintéticas para cada metal (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)), se realizó la aplicación de diferentes tratamientos convencionales (coagulación-floculación y precipitación química) para la identificación del método más eficiente para cada uno de estos. Por otro lado, se llevó a cabo la preparación

de mezclas con diferentes proporciones en masa de dos bioadsorbentes (pulpa de café y seudotallo de plátano) que presentaron el porcentaje de remoción más alto en la bioadsorción de Cr (VI) en las aguas residuales sintéticas. Cabe mencionar que, el análisis de la especie química de cromo mencionada por técnicas convencionales, requiere de un tratamiento químico adicional, que consiste en la reducción a Cr (III) y luego su precipitación química con una base fuerte. A partir de estos últimos resultados, se realizaron diferentes tratamientos no convencionales (bioadsorción) e híbridos entre tecnologías convencionales (precipitación química) y no convencionales (bioadsorción), pero con aguas residuales reales provenientes de la etapa de curtido de las curtiembres, para comparar las tecnologías en función a eficiencia y costos. Cabe aclarar que, solo se realizó el análisis experimental para la remoción de Cr (III) en las Aguas Residuales Industriales, dado que, es la especie que se encuentra en mayor concentración en este tipo de aguas de acuerdo a Mn (II), Zn (II) y Pb (II). Con relación a los costos del mejor tratamiento con un porcentaje de remoción del 94,28% (híbrido entre bioadsorción y precipitación química) se involucran los generados por el transporte del residuo agrícola (PC) (20 Kg/m³ de ARI) equivalente a \$32333,3 desde Caldas (Colombia) hasta la industria de curtiembres (ubicada en Bogotá) y a su vez por el costo generado con la dosis óptima de NaOH equivalente a \$291200 por cada metro cúbico de agua residual industrial, para un costo total de \$323533/m³.

Por otro lado, con los resultados obtenidos a través de toda la investigación, se relacionaron los datos de composición bromatológica y lignocelulósica de la pulpa de café, para predecir los posibles mecanismos de adsorción que pueden ocurrir en la remoción de los metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) bajo unas condiciones específicas de cantidad y tipo de bioadsorbente, pH, temperatura, tamaño de partícula y tiempo de contacto para cada metal. Con relación a los mecanismos de adsorción propuestos, predominan los de interacciones electrostáticas y por quelación para los diferentes metales.

En el capítulo III, para la aplicación de la propuesta en desarrollo sostenible en la etapa de curtido del sector de curtiembres empleando tecnologías no convencionales (bioadsorción) se aplicó la evaluación de impacto ambiental en la etapa de operación del sistema de tratamiento de agua residual, bajo el método cuantitativo de Garmendia *et al.* (2005), obteniéndose un valor positivo de 0,76, el cual indica que la propuesta presenta una importancia ambiental alta. Por último, se realizó una valoración cualitativa de tipo socioeconómico utilizando la metodología propuesta por Rodríguez (2009), para la concientización y sensibilización de los líderes de los sectores de las curtiembres con el objetivo de que ellos apliquen este tipo de tecnologías no convencionales (bioadsorción con residuos agrícolas) en sus industrias para minimizar la carga contaminante de los metales en las fuentes hídricas, con el fin de evitar problemas de bioacumulación en especies acuáticas y de salud en la población que se encuentran cercanas a estas empresas, la calificación obtenida a nivel socioeconómico fue del 72,50%, indicando que la implementación de este tipo de tecnología de bioadsorción con pulpa de café, presentó una categoría buena.

Abstract

One of the concerns worldwide is to contribute to the reduction of the pollutant load of different chemical substances discharged to water sources, from untreated industrial wastewater discharges, which cause a negative impact on the ecosystem. The doctoral thesis "Bioadsorption of Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III & VI) with Lignocellulosic Residues in Residual Waters", was proposed in order to optimize the use of resources and reduce pollution. This implementation in Tanneries is described in three chapters; Chapter I, compiles related background information in the fields of Sustainability and Sustainable Development 2010 to 2018, including the removal of heavy metals such as Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III & VI) using agricultural residues like coffee pulp, banana pseudo stem and corn cobs in this period of time; review of the bromatological and lignocellulosic composition of each agricultural residue 1990 to 2017, compendium of existing tanneries at an international, Latin American and national contexts 2010 to 2018, compilation of the permissible limits of different pollutants in tanneries effluents for different countries from 1993 to 2015, and conventional and non-conventional technologies used for the removal of heavy metals, specifically chromium, in the tanneries industries from 1991 to 2018.

Chapter II presents the experimental design and implementation carried out in this research, which consisted in the collection and preparation of lignocellulosic materials (coffee pulp, plantain pseudo stem and corn) from coffee farms located in Caldas (Colombia), determination of the bromatological and lignocellulosic composition of the bioadsorbents, identification of the optimum pH of each metal (Mn (II), Zn (II), Pb, Cr (III & VI)), with the different bioadsorbents, selection of the most efficient bioadsorbent, determination of the kinetics and isotherms for each metal and proposal of an adsorption mechanism for the aforementioned metals with the surface of the bioadsorbent using synthetic wastewater. For the data obtained experimentally, a statistical analysis was carried out in which the free software version XLSTAT was used, allowing to identify the type of distribution that best suited the behavior of the data; in addition, as the determination of the optimum pH and the bioadsorbent that was more efficient for the removal of each metal, it was found that the optimal pH for the removal of Pb (II) and Cr (VI) was 2 pH units; for the case of Mn (II), the optimum pH was 4 pH units; and for Zn (II) and Cr (III) the optimum pH was 5 pH units; Similarly, when comparing the different bioadsorbents, it was concluded that the coffee pulp compared to the banana pseudo stem and the corn cob was the most efficient for the removal of the heavy metals. Regarding the adsorption kinetics, a pseudo second order behavior of Ho and McKay was presented; and the adsorption isotherms, were adjusted to the linearized model of Langmuir for all heavy metals. Finally, the application of the Spearman correlation was made for the interpretation of significant differences between the different tests and the Kruskal-Wallis hypothesis test was used for statistical inferences.

With the experimental tests obtained in synthetic wastewater for each metal (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III & VI)), it was possible the application of different conventional treatments (coagulation- flocculation and chemical precipitation) for the identification of the most efficient method for each of these. On the other hand, the preparation of mixtures with different mass proportions of two bioadsorbents (coffee pulp and plantain pseudo stem) that

had the highest percentage of removal in the bioadsorption of Cr (VI) in the synthetic wastewater was carried out. It is worth mentioning that, the analysis of the chemical species of chromium mentioned by conventional techniques requires an additional chemical treatment, which consists in the reduction to Cr (III) and then its chemical precipitation with a strong base. Based on the latter results, different unconventional treatments (Bioadsorption) and hybrids were carried out between conventional (chemical precipitation) and unconventional (Bioadsorption) technologies, but with real wastewater coming from the tanning stage of the tanneries, to compare the technologies based on efficiency and costs. It should be noted that, only the experimental analysis for the removal of Cr (III) in Industrial Wastewater was carried out, given that, it is the species that is in the highest concentration in this type of water according to Mn (II), Zn (II) and Pb (II). In relation to the cost of the best treatment (hybrid between Bioadsorption and chemical precipitation), the estimated value is \$ 291200 for each cubic meter of Industrial Wastewater, to obtain a percentage removal of 94,28%.

On the other hand, with the results obtained through the research, the data of bromatological and lignocellulosic composition of the coffee pulp were related, to predict the possible adsorption mechanisms that can occur in the removal of heavy metals (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III & VI)) under specific conditions of quantity and type of bioadsorbent, pH, temperature, particle size and contact time for each metal. With regard to the proposed adsorption mechanisms, the most relevant ones were electrostatic interactions and chelation.

Chapter III describes the application of this sustainable development proposal in the tanning stage for tanneries sector, by using non-conventional technologies (bioadsorption) the evaluation of environmental impact was applied in the stage of operation of the Wastewater Treatment System, under the quantitative method of Garmendia *et al.* (2005), obtaining a positive value of 0,76, which indicates that the proposal presents a high environmental importance. Finally, a qualitative socioeconomic assessment was carried out using the methodology proposed by Rodríguez (2009), for the awareness and sensitization of the leaders of the tanneries sectors with the objective that they apply this type of unconventional technologies (Bioadsorption with agricultural residue) in their industries to minimize the contaminating load of metals in water sources, in order to avoid problems of bioaccumulation in aquatic species and health in the population that are close to these companies. The score obtained at the socioeconomic level was 72,50%, indicating that the implementation of this type of Bioadsorption technology with coffee pulp, indicated a good category.

Tabla de contenido

Introducción.....	20
I. Diseño teórico.....	24
1.1 Título del trabajo.....	24
1.2 Preguntas de investigación.....	24
1.3 Descripción del área problemática:.....	24
1.4 Antecedentes investigativos.....	25
1.4.1 Antecedentes para el concepto de Sostenibilidad y Desarrollo Sostenible (DS)	26
1.4.2 Antecedentes para la remoción de Cr (III y VI) empleados como agentes curtientes en las etapas de curtido y post-curtido en las curtiembres.....	28
1.4.3 Antecedentes para la remoción de metales pesados por residuos lignocelulósicos (PC, SP y TM).....	29
1.5 Justificación en la investigación. Aportes en lo teórico, práctico y metodológico y novedad e importancia.....	29
1.5.1 Aportes teóricos de la investigación.....	30
1.5.3 Aportes metodológicos de la investigación.....	31
1.5.4 Novedad e importancia de la investigación.....	31
1.6 Utilidad.....	32
1.7 Objetivos.....	33
1.7.1 General.....	33
1.7.2 Específicos.....	33
1.8 Supuestos y categorías de análisis.....	33
1.8.1 Supuesto.....	33
1.8.2 Hipótesis y matriz de variables.....	33
1.8.3 Variables.....	33
1.9 Alcance de la investigación.....	34
II. Fundamentación teórica.....	35
2.1 Fuentes hídricas en Colombia.....	35
2.2 Metales pesados.....	36
2.2.1 Procedencia, aplicaciones y toxicidad de los metales pesados.....	38
2.3 Cultivos provenientes de Caldas (Colombia).....	43
2.3.1 Café:.....	43
2.3.2 Plátano:.....	46

2.3.3. Maíz:	47
2.3 Residuos agrícolas	47
2.4 Materiales lignocelulósicos	48
2.5.1. Lignina	49
2.5.2. Celulosa	49
2.5.3. Hemicelulosa.....	49
2.6 Curtiembres.....	50
2.7 Producción más limpia (PML)	53
2.9 Marco legal	53
III. Diseño metodológico.....	56
3.1 Tipo de investigación	56
3.2 Unidad de trabajo y unidad de análisis.....	56
3.3 Procedimiento de la investigación.....	56
3.3.1 Evaluar las características fisicoquímicas de los estudios de caso del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito (Bogotá).....	58
3.3.2 Caracterizar y seleccionar el bioadsorbente (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) más eficiente en la remoción de manganeso, zinc, cromo y plomo en aguas residuales sintéticas y reales de la etapa de curtido de las curtiembres.	59
3.3.3 Establecer aspectos de aplicación del desarrollo sostenible en la etapa de curtido de la industria de curtiembres con la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción).....	62
IV. Resultados y discusión.....	63
4.1. Evaluar las características fisicoquímicas de los estudios de caso del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito (Bogotá)	63
4.1.1. Identificar el número de curtiembres existentes en la actualidad a nivel internacional, latinoamericano y en Colombia	63
4.1.2 Realizar una revisión a nivel internacional acerca de los límites máximos permitidos para diferentes contaminantes en el sector de curtiembres	67
4.1.3 Realizar la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales de curtiembre.	71
4.2 Caracterizar y seleccionar el bioadsorbente (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) más eficiente en la remoción de manganeso, zinc, cromo y plomo en aguas residuales sintéticas y reales de la etapa de curtido de las curtiembres.....	75
4.2.1 Identificar que bioadsorbentes (PC, SP y TM) o mezclas entre estos, son los que presentan una mayor remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III) y VI)) en aguas residuales sintéticas.....	75
4.2.2 Realizar una revisión bibliográfica de las tecnologías (convencionales y no convencionales) desde 1991 hasta 2018, empleadas en el sector de curtiembres para la remoción de Cr (III) y Cr (VI).	101

4.2.3 Emplear las técnicas de coagulación-floculación y precipitación química como tecnologías convencionales para la remoción de los diferentes metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en aguas residuales sintéticas.	101
4.2.4 Emplear la tecnología no convencional, con el uso del bioadsorbente (PC) que presentó la mayor eficiencia en la remoción de cromo y la utilización de un híbrido entre la tecnología no convencional y convencional bioadsorción-precipitación química con aguas reales estudios de caso (aguas residuales industriales de la etapa de curtido del sector de curtiembres).....	104
4.3 Establecer aspectos de aplicación del desarrollo sostenible en la etapa de operación del STAR con la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) para las aguas residuales industriales de la etapa de curtido de las industrias de curtiembres.	108
4.3.1 Evaluación de impacto ambiental.....	109
4.3.2 Valoración cualitativa socioeconómica	114
Conclusiones	116
Recomendaciones	117
Reflexiones Finales	118
Investigaciones Futuras y Líneas de Trabajo.....	119
Limitantes del Trabajo	119
Referencias bibliográficas.....	120
Anexos	155

Lista de tablas

Tabla 1. Antecedentes para el concepto de Sostenibilidad y Desarrollo Sostenible.....	26
Tabla 2. Ríos afectados por los vertimientos de las ARI provenientes del sector de curtiembres Villapinzón y San Benito.....	36
Tabla 3. Actividades industriales generadoras de metales pesados	37
Tabla 4. Etapas en el proceso de obtención del cuero en las curtiembres.....	52
Tabla 5. Marco legal	53
Tabla 6. Métodos empleados en la caracterización fisicoquímica del agua residual	58
Tabla 7. Curtiembres a nivel mundial.....	63
Tabla 8. Curtiembres en Colombia	64
Tabla 9. Estudio de caso curtiembres en San Benito (Bogotá) que presentan Sistema de Tratamiento de Aguas Residuales.....	65
Tabla 10 Balance de masa de agua en cada etapa del proceso de la curtiembre Rodríguez Melo con la implementación del biosistema propuesto por Monroy (2018)	70
Tabla 11. Balance de masa de agua en cada etapa del proceso de curtiembres San Benito (Bogotá) con la implementación del biosistema propuesto por Monroy (2018)	71
Tabla 12. Parámetro físico de las muestras de curtiembre recolectadas en Villapinzón...	72
Tabla 13. Parámetros químicos de las muestras de curtiembres recolectadas en Villapinzón	72
Tabla 14. Comparativo de la caracterización fisicoquímica de aguas residuales etapa de curtido de curtiembres	73
Tabla 15. Comparativo de la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales con respecto a la normatividad ambiental colombiana.....	74
Tabla 16. Comparativo de análisis bromatológico de pulpa de café (PC) con referentes bibliográficos.....	79
Tabla 17. Comparativo de análisis bromatológico de seudotallo de plátano (SP) con referentes bibliográficos.....	80
Tabla 18. Comparativo de análisis bromatológico de tusa maíz (TM) con referentes bibliográficos.....	81
Tabla 19. Comparativo de análisis de lignina y celulosa pulpa de café (PC) con referentes bibliográficos.....	83
Tabla 20. Comparativo de análisis de lignina y celulosa seudotallo de plátano (SP) con referentes bibliográficos.....	83
Tabla 21. Comparativo de análisis de lignina y celulosa tusa de maíz (TM) con referentes bibliográficos.....	83
Tabla 22. Composición lignocelulósica de los residuos agrícolas	84
Tabla 23. Bandas representativas de los espectros infrarrojos de los residuos agrícolas	86
Tabla 24. Compilado de distribuciones estadísticas sugeridas para cada pH según software XLSTAT para determinación de (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (VI)	89
Tabla 25. pH óptimos obtenidos experimentalmente para cada metal con PC.....	94
Tabla 26. Punto de carga cero (pH _{PCC}) y carga de la superficie de la PC	95
Tabla 27. Sitios activos ácidos y básicos en la superficie de la PC	96
Tabla 28. Modelo cinético de adsorción de cada metal con PC	98
Tabla 29 Isotermas de adsorción de cada metal para PC.....	98
Tabla 30. Porcentajes de remoción de Cr (VI) en aguas residuales sintéticas con mezclas de bioadsorbentes (PC y SP).....	99
Tabla 31. Porcentaje de desorción de metales con pulpa de café.	101

Tabla 32. Resultados de la técnica de coagulación-floculación con los metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II).....	101
Tabla 33. Resultados de la técnica de precipitación química con los metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II).....	102
Tabla 34. Costo del tratamiento con NaOH para remoción de Mn (II), Zn (II), Cr (III) y Pb (II) por m ³ de solución agua residual sintética.....	104
Tabla 35. Ensayo de jarras tratamiento no convencional e híbrido para la remoción de cromo en agua residual industrial proveniente de curtiembre.....	105
Tabla 36. Ventajas y desventajas de las tecnologías no convencionales e híbridos (convencional con no convencional) en ARI de la etapa de curtido de las curtiembres..	106
Tabla 37. Matriz de identificación de impactos ambientales en las cuatro actividades implícitas para la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) con PC	110
Tabla 38. Criterios de evaluación de impactos ambientales para una valoración cualitativa simple según Garmendia, Garmendia, Salvador y Crespo (2005)	112
Tabla 39. Valores asignados a las características de cada impacto en una valoración cualitativa simple	112
Tabla 40. Importancia ambiental propuesta por autora según Garmendia et al. (2005) .	113
Tabla 41. Valoración cualitativa de tipo socioeconómica	114
Tabla 42. Escala de valoración socioeconómica.....	114

Lista de fotos

Foto 1 Vertimiento directo río Bogotá – curtiembre la Esperanza	68
Foto 2. Río Tunjuelito.	68
Foto 3 Muestra recolectada estudio de caso de una curtiembre de San Benito (Bogotá). 73	
Foto 4 Café (variedad Caturra, variedad Castillo) cereza pulpa de café y pulpa de café..	75
Foto 5 Plátano variedad Dominico hartón y seudotallo de plátano.	76
Foto 6 Maíz variedad criollo y tusa de maíz.	76
Foto 7 Secado de los residuos lignocelulósicos Tusa de Maíz-parte superior e inferior de la estufa; Pulpa de Café y Seudotallo de Plátano parte intermedia en la estufa Binder	77
Foto 8 Molienda de los residuos lignocelulósicos (Pulpa de Café, Seudotallo de Plátano y Tusa de Maíz).....	77
Foto 9. Agitación a 100 RPM	88
Foto 10. Separación del bioadsorbente de la solución sintética Fuente: toma propia	88
Foto 11. Precipitación de Mn (II) con NaOH 1,0 M a pH 5, 9 y 12	89
Foto 12. Precipitación de Pb (II) con NaOH 1,0 M a pH 5	89
Foto 13. Montaje de desorción de metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II) en pulpa de café con diferentes soluciones.....	100
Foto 14. Ensayo de jarras con alumbre al 1% m/v en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.	102
Foto 15. Ensayo de jarras con FeCl ₃ al 1% m/v en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.	102
Foto 16. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.....	103
Foto 17. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Zn (II). Equipo floculador EQUIFAR.....	103
Foto 18. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Cr (III). Equipo floculador EQUIFAR.....	103
Foto 19 Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Cr (VI). Equipo floculador EQUIFAR.....	103
Foto 20. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Pb (II). Equipo floculador EQUIFAR.....	103
Foto 21 Ensayo de jarras con el agua residual de la etapa de curtido de la curtiembre de San Benito	105
Foto 22 Precipitado obtenido Cr (OH) ₃ Jarra 2 y 3.....	106
Foto 23 Precipitado obtenido jarra 4	106

Lista de ilustraciones

Ilustración 1. Fuentes de Contaminación por metales pesados en aire, agua, suelo y plantas	37
Ilustración 2 Algunos usos del manganeso en la industria	38
Ilustración 3 Aplicaciones y usos del zinc en la industria	39
Ilustración 4 Algunos usos y aplicaciones del cromo en la industria	40
Ilustración 5. Algunos usos y aplicaciones del plomo en la industria.....	42
Ilustración 6. Variedad Caturra y Castillo	43
Ilustración 7 Componentes del fruto del café	45
Ilustración 8. Estructura del fruto del café	45
Ilustración 9 Morfología de una planta de plátano.....	46
Ilustración 10. Planta de maíz.....	47
Ilustración 11 Aplicaciones de los residuos agrícolas	48
Ilustración 12. Estructura de la pared celular de las plantas	50
Ilustración 13. Etapas en el proceso de obtención del cuero en las curtiembres.....	51
Ilustración 14. Flujograma de la investigación.....	57
Ilustración 15. Composición Lignocelulósica en residuos agrícolas Pulpa de café, Seudotallo de plátano y Tusa de maíz.....	84
Ilustración 16. Mecanismo de adsorción para Mn (II), Zn (II) y Cr (III).....	96
Ilustración 17. Mecanismo de adsorción propuesto por la autora para la remoción de Cr (VI) en PC	97
Ilustración 18. Mecanismo de adsorción para remoción de Pb (II) en PC	97
Ilustración 19. Mecanismo de adsorción modelo de estructura de resonancia del grupo amida del enlace peptídico de las proteínas	97
Ilustración 20. Propuesta de aplicación para el desarrollo sostenible en curtiembres	108
Ilustración 21. Costos de inversión CI en la etapa de operación del STAR	115
Ilustración 22. Costos de mantenimiento en la etapa de operación del STAR	115

Lista de gráficos

Gráfica 1. Comparativo de proteína y carbohidratos en residuos agrícolas (PC, SP y TM)	82
Gráfica 2.. <i>Box Plots</i> comportamiento de los bioadsorbentes para Mn (II)	90
Gráfica 3. Dispersigrama para Mn (II) con diferentes bioadsorbentes.....	90
Gráfica 4. <i>Box Plots</i> comportamiento para Mn (II) a diferentes pH con pulpa de café.....	90
Gráfica 5. Dispersigrama para Mn (II) a diferentes pH con pulpa de café.	90
Gráfica 6. Curva de remoción de Mn (II) con diferentes masas de residuo PC.	91
Gráfica 7 <i>Box Plots</i> comportamiento de los bioadsorbentes para Zn (II).....	91
Gráfica 8. Dispersigrama para Zn (II) con diferentes bioadsorbentes.....	91
Gráfica 9. <i>Box Plots</i> comportamiento para Zn (II) a diferentes pH con pulpa de café.....	92
Gráfica 10. Dispersigrama para Zn (II) a diferentes pH con pulpa de café.	92
Gráfica 11. <i>Box Plots</i> comportamiento de los bioadsorbentes para Cr (VI)	92
Gráfica 12. Dispersigrama para Cr (VI) con diferentes bioadsorbentes.....	92
Gráfica 13. <i>Box Plots</i> comportamiento para Cr (VI) a diferentes pH con pulpa de café....	93
Gráfica 14. Dispersigrama para Cr (VI) a diferentes pH con pulpa de café.	93
Gráfica 15. <i>Box Plots</i> comportamiento de los bioadsorbentes para Cr (III)	93
Gráfica 16. Dispersigrama para Cr (III) con diferentes bioadsorbentes	93
Gráfica 17 <i>Box Plots</i> comportamiento para Pb (II) con bioadsorbentes	94
Gráfica 18.. Dispersigrama para Pb (II) con bioadsorbentes.....	94
Gráfica 19 <i>Box Plots</i> comportamiento para Pb (II) a diferentes pH con pulpa de café.	94
Gráfica 20 Dispersigrama para Pb (II) a diferentes pH con pulpa de café.....	94

ABREVIATURAS

μmol - Micromol
A - Antracita
AF - Ácidos Fúlvicos
AH - Ácidos Húmicos
ARD – Agua Residual Doméstica
ARI - Agua Residual Industrial
ATR – Reflejo Total Atenuado
CBD - Enfermedad de las cerezas del café
CEs - Contaminantes Emergentes
 CH_4 - Metano
CI - Costo de inversión
 CO_2 - Dióxido de Carbono
COM - Costo de operación y mantenimiento
COVs – Compuestos Orgánicos Volátiles
DAMA - Departamento Administrativo del Medio Ambiente
DANE - Departamento Administrativo Nacional de Estadísticas
 DBO_5 - Demanda Bioquímica de Oxígeno en un tiempo de 5 días
DS - Desarrollo Sostenible
GC - Grado de complejidad
FTIR – Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier
GEI - Gas Efecto Invernadero
GS Generación de subproductos
 $\text{H}_2\text{S}_{(\text{ac})}$ - Ácido Sulhídrico
IA - Impacto ambiental
IARC – Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer
IDEA - Instituto de Estudios Ambientales (Universidad Nacional de Colombia)
IDEAM – Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales
Igeo - Índice de geoacumulación en sedimentos
ITA - Índice de tecnología apropiada.
MADS - Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible
MAVDT - Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial
MON – Materia Orgánica Natural
ODS - Objetivos del Desarrollo Sostenible
OMS – Organización Mundial de la Salud
ONU – Organización de las Naciones Unidas
PC - Pulpa de café
PAC – Polihidroxí Cloruro de Aluminio
PCP - Pentaclorofenol
 pH_{pcc} - Punto de carga cero del bioadsorbente
PL - Participación local
PML - Producción Más Limpia
SP - Seudotallo de Plátano
SPD - Subproductos de Desinfección
SST - Sólidos Suspendidos Totales
STAR - Sistema de Tratamiento de Agua Residual
TBT – Tributilestaño
THM - Trihalometanos

TM - Tusa de Maíz

UNESCO – Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura

WWAP – Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos

Introducción

Uno de los retos que se tiene actualmente en el mundo es minimizar el impacto generado por los vertimientos de aguas residuales industriales no tratadas, sobre las aguas superficiales, especialmente de aquellas industrias que en sus procesos emplean metales pesados; algunas de éstas dedicadas a los sectores de galvanoplastia, curtiembres, metalmecánica, electrónica, fertilizantes, elaboración de pinturas, minería, entre otras.

Cabe señalar que la preocupación por reducir la carga contaminante por metales pesados es alta, debido a que estos no son biodegradables y producen problemas de bioacumulación y biomagnificación en animales y plantas; además, son de alta toxicidad en las células, y en los seres humanos pueden ser cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos. Es por esta razón que actualmente los metales pesados son considerados como contaminantes ambientales prioritarios y se convierten en uno de los problemas ambientales más graves que se deben minimizar, para proteger a los seres humanos y al ambiente (Fu y Wang, 2011). Los metales son considerados un indicador de una de las dimensiones del desarrollo sostenible “Salud Ambiental” en los Indicadores de Desempeño Ambiental (EPI), los cuales miden la sostenibilidad de los países; estos parámetros fueron establecidos por la Universidad de Yale (Wendling *et. al*, 2018).

Inicialmente, los primeros reportes que aparecieron por contaminación de metales pesados fueron en las aguas superficiales; luego se determinó que estos a su vez estaban presentes en especies acuáticas, tanto en aguas dulces como en aguas de mar en especies como róbalo, trucha y lucio (aguas dulces) y tiburón, pez espada y atún (aguas saladas) (Baird, 2001). Al mismo tiempo, por cadena trófica, estos metales se translocan al hombre, llegando a biomagnificarse como en el caso del mercurio. Por esto, uno de los antecedentes más conocidos a nivel mundial fue el problema ambiental de Minamata (Japón) en el año de 1950, cuando la empresa Chisso que producía cloruro de polivinilo empleaba Hg como catalizador y liberó a la bahía residuos contaminados con este metal. Los peces lo adsorbieron y las concentraciones encontradas, en estos organismos fueron de 100 mg/L. Asimismo, se produjo la intoxicación y posterior muerte de cientos de personas de la bahía al ingerirlo (Spiro y Stigliani, 2003).

En Colombia, en octubre de 2010, aparecieron los primeros reportes de peces (mojarra (*Diplodus vulgaris*), corvina (*Argyrosomus regius*) y ronco (*Haemulon sciurus*) contaminados por mercurio en Buenaventura, los cuales presentaron concentraciones por encima del límite permitido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) de 0,2 µg/g (Agencia de Noticias UN, 2010); en Cartagena para junio de 2011, aparecieron otros reportes de peces contaminados por mercurio (siete cueros (*Oligoplites palometa*), ronco rayado (*Haemulon steindachneri*) y cojinoa (*Caranx crysos*)) (Agencia de Noticias UN, 2011) y el 3 febrero de 2016, en el Chocó, 37 niños habrían muerto por tomar agua contaminada por mercurio debido a la contaminación de los ríos Atrato, Quito y San Juan (Redacción Nacional del Espectador, 2016). Por todo lo anterior, el 10 de octubre de 2013 en Kumamoto (Japón) se reunieron 149 países en la Convención de Minamata y Colombia fue uno de los países que participó de esta convención, por lo cual, a partir de las decisiones obtenidas allí, Colombia propuso y reglamentó la Ley 1658 de 2013 conocida como la “Ley contra el mercurio”.

Además de lo anterior, en Barrancabermeja para febrero de 2016, se determinó la contaminación de metales pesados en forrajes debido a las actividades petroleras, los cuales fueron consumidos por reses y al ser sacrificadas y analizadas se encontró la presencia de plomo, cadmio, molibdeno y zinc en el hígado, riñón, músculo y piel; por lo que se pronosticó en humanos la presencia de anemia y daño en el riñón (Universidad Nacional de Colombia, 2016).

Según Garzón *et al.* (2017):

“El Informe Mundial sobre Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017 (WWAP, 2017, citado en Garzón *et al.*, 2017), se estima que en el mundo más del 80% de las aguas residuales (aproximadamente el 95% de algunos países en desarrollo) se vierte sin tratamiento alguno, generando cada vez más zonas muertas desoxigenadas en mares y océanos, que afecta la superficie de 245.000 Km, con repercusiones en la industria pesquera, medios de subsistencia y cadenas alimenticias” (p. 312).

Por su parte, Venegas (2018) afirmó que, de los 1122 municipios de Colombia, solo 541 cuentan con Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) registrados por el Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE). Según Martínez y Romero (2018): “A nivel mundial, la industria de las curtiembres es una de las más contaminantes, y cada año se deben destinar enormes sumas de dinero para reparar, y en menor grado para prevenir” (p. 117). Además, se señala lo siguiente:

Las principales fuentes de contaminación en la industria del curtido son: alto contenido de materia oxidable, desechos sólidos (materia orgánica putrescible o residuos de piel) y emisiones (Carbonos Orgánicos Volátiles (VOCs) del acabado, ácido sulfhídrico (H₂S de encalado) y amoníaco (NH₃ de desencalado). Además, se identifican como sustancias peligrosas: aril aminas, pentaclorofenol (PCP), formaldehído, productos con contenido de tributilestaño (TBT) y metales pesados como cromo, mercurio, cadmio y zirconio (Martínez y Romero, 2018, p.118).

Aproximadamente, en el mundo existen alrededor de 5513 curtiembres (ver Tabla 7) distribuidos en: Asia 2797, Europa 1783, América 829 y África 104. En Colombia existen 584 curtiembres y en Bogotá están presentes 350 equivalentes al 59,93% y de estas, el 90% en la localidad de Tunjuelito; principalmente en el barrio San Benito donde se concentra el 20% de la actividad fabril de la zona (Alcaldía Mayor de Bogotá, 2003, citado en Cuberos *et al.*, 2009). El río Tunjuelito recibe 138 vertimientos, con un promedio de siete vertimientos por kilómetro; de la carga de metales pesados arrojada al río, un 79,81% corresponde a cromo, 19,19% a zinc y el resto de los metales al 1% (IDEAM, 2005, citado en Cuberos *et al.*, 2009).

En Colombia, el pago de tasas retributivas estipuladas en los Decretos 2667 de 2012 (tasas retributivas por vertimientos puntuales) y en la Sección 5 del Decreto 1076 de 2015 (Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiental) aplica solo para el cobro de los parámetros de Sólidos Suspendidos Totales (SST) y Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅); mientras que las sustancias de interés sanitario mencionadas en el artículo 2.2.3.3.4.1 del Decreto 1076 de 2015 dentro de las cuales se encuentran los metales pesados, no aplica el cobro en la presente norma. Es decir, que las industrias que vierten sustancias de interés sanitario presentan menos pago de tasas retributivas a las entidades ambientales, generando así un

impacto más negativo en los ecosistemas, en comparación con las industrias que no vierten este tipo de sustancias y tienden a pagar más por el impacto generado.

Por tal motivo, las descargas de aguas residuales industriales no tratadas pueden con el tiempo generar graves problemas de salud pública tanto al suelo como a las fuentes de aguas superficiales, por la ingesta de animales y vegetales que hayan bioacumulado y biomagnificado este tipo de metales. Según Doménech y Peral (2006, citado por Caviedes *et al.*, 2015):

El total de emisiones de metales traza a la hidrosfera suma un valor de 10^9 kg al año. Los metales que se emiten en mayor cantidad son manganeso y zinc, con flujos de emisión de aproximadamente $200-260 \cdot 10^6$ kg/año. El orden de flujos de emisión de metales a la hidrosfera es el siguiente:

$Mn > Zn > Cr > Pb > Ni \approx Cu > Se \approx As > Sb > V \approx Mo \approx Cd > Hg$ (p. 24)

Debido a los datos reportados por Doménech y Peral, se hace necesario la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales, tanto por técnicas convencionales (precipitación química, coagulación-floculación y adsorción) como por técnicas avanzadas (cementación, filtración por membrana (microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, electrodiálisis), intercambio iónico, electrocoagulación). Estos métodos son muy eficientes, pero son de alto costo; siendo los de precipitación química y el de adsorción los más utilizados. En los métodos de precipitación química se generan residuos sólidos (lodos con alta concentración de metales pesados), los cuales necesitan posteriormente de un tratamiento específico para ser dispuestos al suelo. Por otro lado, entre los métodos no convencionales/alternativos se encuentran los de biorremediación, fitorremediación, adsorbentes no convencionales (residuos agrícolas y de la industria alimenticia), hidrogeles, biopolímeros y cenizas volantes (Caviedes *et al.*, 2015)

Como se mencionó, la adsorción realizada con adsorbentes no convencionales es una técnica alternativa, ésta se empleó en el presente trabajo de investigación con residuos agrícolas provenientes de las fincas cafeteras de Caldas (Colombia): pulpa de café (PC), seudotallo de plátano (SP) y tusa de maíz (TM); debido a su disponibilidad y oferta ambiental en esta zona del país. Los residuos fueron utilizados como bioadsorbentes para la remoción de Mn (II), Zn (II) y Pb (II) en aguas residuales sintéticas y Cr (III) en aguas reales (Aguas Residuales Industriales-ARI) provenientes del sector de las curtiembres de Villapinzón y San Benito (Bogotá). Esta técnica se caracteriza por ser una alternativa sostenible para la remoción de metales pesados en aguas residuales industriales, puesto que los bioadsorbentes son de bajo costo, de fácil adquisición, de alta eficiencia (Gisi *et al.* 2016), fácilmente biodegradables (Valladares *et al.*, 2016). Lo anterior permite direccionar hacia un sistema de “cero residuos”, los cuales se pueden aprovechar presentando beneficios ambientales y económicos para las industrias, constituyendo así, según Bagatín *et al.* (2014, citado en Grace *et al.*, 2016), una “economía circular”.

De tal manera, la investigación se llevó a cabo en tres capítulos: en el primero, se desarrollaron cuatro actividades donde la primera actividad consistió en una recopilación de la información sobre curtiembres existentes a nivel internacional, latinoamericano y en Colombia; en la segunda actividad se realizó una compilación a nivel internacional acerca de los límites máximos permitidos para diferentes contaminantes en el sector de las

curtiembres, además se hizo un estimativo del balance de masa en función al volumen de agua empleado en cada una de las etapas (ribera, curtido y acabado), teniendo en cuenta la cantidad de pieles procesadas en el proceso productivo de este sector industrial; en la tercera actividad se presentó una caracterización físico-química de los estudios de caso de las aguas residuales provenientes de las curtiembres de Villapinzón y San Benito (Bogotá); y en la cuarta actividad se expusieron los ensayos de laboratorio realizados con los diferentes bioadsorbentes a nivel de remoción con cada metal pesado (determinación de pH óptimo, cinéticas de adsorción, isotermas de adsorción, mezclas entre los bioadsorbentes de mayor eficiencia con respecto al cromo y la desorción de los contaminantes del bioadsorbente), para establecer las condiciones óptimas de remoción por cada metal en aguas residuales sintéticas; y solo se analizó la remoción de Cr (VI) con mezclas entre bioadsorbentes, debido a que este contaminante no se remueve por técnicas de precipitación química, sino que es necesario previamente reducir la especie química a Cr (III) y de esta manera realizar la precipitación con una base fuerte.

En el segundo capítulo se seleccionaron las tecnologías (convencionales y no convencionales) que han sido utilizadas para la remoción de metales pesados en aguas residuales de curtiembres. Dicha selección se realizó mediante el desarrollo de tres actividades: la primera consistió en una revisión bibliográfica de las tecnologías (convencionales y no convencionales), desde 1991 hasta 2018, empleadas en el sector de curtiembres para la remoción de Cr (III) y Cr (VI); en la segunda actividad se llevó a cabo la aplicación de tecnologías convencionales (coagulación-floculación y precipitación química) en aguas residuales sintéticas (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)), con el empleo de diferentes productos químicos para la determinación de la dosis óptima y los costos del tratamiento; y en la última actividad se utilizó la tecnología no convencional de bioadsorción y se aplicó un híbrido entre la bioadsorción-precipitación química para la remoción de Cr (III) en aguas residuales reales de la etapa de curtido del sector de curtiembres, dado que esta especie química se encuentra en mayor concentración en este tipo de aguas en comparación a los otros tres metales restantes.

En el tercer capítulo se constituyó una propuesta de desarrollo sostenible para el tratamiento de las aguas residuales del sector de curtiembres, implementando la tecnología no convencional (bioadsorción) para la remoción de cromo en aguas residuales de las curtiembres, específicamente de la etapa de curtido. Para ello, se realizó la evaluación del impacto ambiental en la etapa de operación del STAR (Sistema de Tratamiento de Agua Residual), utilizando el método cuantitativo de Garmendia *et al.*, (2005). Adicionalmente, a la propuesta se le aplicó una valoración cualitativa de tipo socioeconómico empleando la metodología expuesta por Rodríguez (2009) para concientizar y sensibilizar a los líderes de los sectores de las curtiembres sobre la implementación de la propuesta en sus industrias.

I. Diseño teórico

1.1. Título del trabajo

Bioadsorción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) con Residuos Lignocelulósicos en Aguas Residuales. Una aplicación en Curtiembres

1.2. Preguntas de investigación

La presente investigación pretendió dar respuesta a la siguiente pregunta de investigación:

¿Es posible la implementación de los residuos lignocelulósicos: pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz, para la remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en Sistemas de Tratamiento de Aguas Residuales Industriales (STAR), cómo una propuesta de aplicación para el desarrollo sostenible en la etapa de curtido del sector de curtiembres?

1.3. Descripción del área problemática

Para abordar este numeral sobre la descripción del área problema se tuvieron en cuenta dos criterios: el impacto generado por la disposición inadecuada de los residuos agrícolas y la contaminación generada por las aguas residuales industriales provenientes del sector de las curtiembres; específicamente por metales pesados.

Con relación a los residuos, Vargas-Corredor y Pérez-Pérez (2018) los definieron como aquellos que se obtienen en las diferentes etapas de los procesos productivos. Actualmente, son una problemática a nivel mundial, debido a que en la mayoría de los casos no son procesados o dispuestos adecuadamente; situación que contribuye a la contaminación ambiental y a que se afecte negativamente el desarrollo de los seres humanos.

Mientras tanto, para las empresas, también se convierte en un problema de tipo económico, dado que estas deben asumir los altos costos de su disposición. Entre los diferentes manejos que se le dan a este tipo de materiales se tiene que algunos de estos pueden ser incinerados aumentando los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera, también pueden ser vertidos en rellenos sanitarios originando también dióxido de carbono, presencia de malos olores, ratas, moscas e insectos. Para terminar, también pueden ser dispuestos en las respectivas fincas en terrenos verdes sin ningún control y debido a su composición a nivel del contenido de materia orgánica, dan origen a tres situaciones (Vargas y Pérez, 2018):

1. Que los microorganismos del suelo generen sustancias que atraviesan el subsuelo, contaminando de esa manera las aguas subterráneas
2. Que los microorganismos del suelo degraden la celulosa y la lignina presente en los residuos agrícolas, convirtiéndolos en ácidos húmicos (AH) y fúlvicos (AF) que por escorrentía lleguen a las fuentes superficiales y que aguas abajo, sean utilizadas como fuente de abastecimiento de agua potable, las cuales, por desinfección con cloro, originen los subproductos de desinfección (SPD) considerados como un tipo

de contaminantes emergentes (CEs), que a largo plazo en la población pueden producir efectos adversos en la salud humana

3. A su vez, sí la degradación de los residuos agrícolas ocurre por presencia de bacterias anaeróbicas, se producen malos olores por la formación de ácido sulfhídrico (H_2S) y metano (CH_4), siendo este último gas con 20 veces más efecto invernadero que el dióxido de carbono (CO_2).

Por esta razón, Vargas-Corredor y Pérez-Pérez (2018) afirmaron que los residuos agrícolas pueden ser utilizados en la obtención de biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás, biomasa energética), elaboración de compostaje, aprovechamiento en la producción de alimentos para animales, fabricación de ladrillos, resinas, estibas y finalmente su uso en la recuperación de medios abióticos contaminados (remoción de colorantes, metales pesados e hidrocarburos). Si se aplicarán estas actividades, se lograrían diversos beneficios ambientales y económicos que no alteran la seguridad alimentaria y que promueven así un desarrollo sostenible.

Por otra parte, con relación a la contaminación generada por las aguas residuales industriales provenientes del sector de las curtiembres, específicamente por metales pesados, según Martínez y Romero (2018): “a nivel mundial, la industria de las curtiembres es una de las más contaminantes, y cada año se deben destinar enormes sumas de dinero para reparar, y en menor grado para prevenir” (p. 117).

En concordancia con lo anterior, se planteó la presente investigación en la cual se emplearon residuos lignocelulósicos (PC, SP y TM) provenientes de las fincas cafeteras de Caldas (Colombia) para ser utilizados como bioadsorbentes en la remoción de metales pesados Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) en aguas residuales industriales del sector de las curtiembres de Villapinzón y San Benito, con el fin de mitigar el impacto ambiental sobre los suelos de la zona y los ríos Bogotá y Tunjuelito. Cabe indicar que los vertimientos provenientes de Villapinzón afectan el tramo alto del río Bogotá solo a 10 Km de su nacimiento del páramo de Guacheneque y los vertimientos de San Benito el tramo cuatro del río Tunjuelito, el cual posteriormente desemboca en la cuenca media del río Bogotá. Finalmente, se debe resaltar que el río Bogotá vierte sus aguas sobre el río Magdalena y este, a las aguas del mar Caribe.

1.4. Antecedentes investigativos

A nivel mundial, el recurso hídrico ha sido utilizado por diferentes países para llevar a cabo distintas actividades lucrativas en la población, entre las cuales se destacan: el agua de riego en actividades agrícolas, a nivel industrial y como fuentes de abastecimiento para plantas de potabilización. Una vez utilizado este recurso, debería introducirse nuevamente a su ciclo de una forma depurada, pero en la actualidad esto no sucede debido a la falta de conciencia de las personas que lo realizan, desconociendo que estas aguas cuando son utilizadas presentan una alta carga contaminante de sustancias orgánicas, inorgánicas y microbiológicas que afectan negativamente al ecosistema cuando estas son descargadas sin ningún tratamiento a las aguas superficiales.

Por lo tanto, los antecedentes recopilados para esta investigación se establecieron bajo tres categorías: sostenibilidad, remoción de metales pesados por residuos lignocelulósicos (PC, SP y TM) y, por último, la implementación de tecnologías convencionales y no

convencionales para la remoción de Cr (III y VI) provenientes de las industrias de curtiembres.

1.4.1. Antecedentes para el concepto de sostenibilidad y desarrollo sostenible (DS)

Para la consolidación de este apartado se realizó la tabla 1, la cual se obtuvo a partir de la búsqueda sistemática en bases de datos, de modo que los criterios fueron las palabras clave *sostenibilidad* y *desarrollo sostenible*, en función a un intervalo de años de publicación en libros y revistas internacionales, nacionales y locales desde el año 2010-2018.

Por ende, a nivel de la revisión de capítulos de libros, entre los autores que presentan una mayor relevancia para esta investigación se encuentran: Sachs (2014), quien expuso en su publicación “La era del desarrollo sostenible”, que “el desarrollo sostenible (DS) es un concepto básico para nuestra era, es tanto una forma de entender el mundo como un método para resolver los problemas globales [...]. En contraste, el DS pretende comprender las interacciones entre tres sistemas complejos: la economía mundial, la sociedad global y el medio físico de la tierra [...]

Tabla 1. Antecedentes para el concepto de sostenibilidad y desarrollo sostenible

Revista	País (autor)	Año	*R	*S	Criterios de búsqueda
Cuadernos de Administración de la Universidad del Valle	Colombia	2010	1	0	Sostenibilidad; Desarrollo Sostenible
Universidad de Alcalá	España	2010	1	0	
Información Tecnológica	México	2013	1	0	
Ciencias Sociales	Costa Rica	2013	1	0	
Foro de Educación	Cuba	2015	1	0	
Dimensión Empresarial	Colombia	2015	1	0	
Apuntes CNEES	Colombia	2016	1	0	
Académica Nacional de Educación Ambiental	México	2016	1	0	
Ciencias Administrativas UNLP (Ayelén Hollmann)	Argentina	2017	1	1	
Posgrado y Sociedad Sistema de Estudios de Posgrado Universidad Estatal a Distancia	México	2017	1	0	
Problemas del Desarrollo	Argentina	2017	1	0	
	Costa Rica	2018	1	0	
Facultad de Ciencias Económicas	Colombia	2018	1	0	
Libros	Argentina	2013	1	0	
	New York (Sachs)	2014	1	0	

	México	2016	1	1
	Chile	2016	1	1
	UNESCO	2017	1	1
	Colombia (Ramírez y Días)	2018	1	0
Total			20	4

*R: Revisados *S: Seleccionados

Fuente: Elaboración propia

Finalmente, el DS implica un enfoque normativo sobre el planeta, teniendo en cuenta que recomienda una serie de objetivos a los que el mundo debería aspirar (Objetivos del Desarrollo Sostenibles, ODS). En la presente investigación aplican las metas de los siguientes objetivos:

- 3.9. Para 2030, reducir sustancialmente el número de muertes y enfermedades producidas por productos químicos peligrosos y la contaminación del aire, el agua y el suelo. (ONU, 2015) (ODS 3)
- 6.9. Para 2030, mejorar la calidad del agua mediante la reducción de la contaminación, la eliminación del vertimiento y la reducción al mínimo de la descarga de materiales y productos químicos peligrosos, la reducción a la mitad del porcentaje de aguas residuales sin tratar y un aumento sustancial del reciclado y la reutilización en condiciones de seguridad a nivel mundial. (ONU, 2015) (ODS 6)
- 8.8. Proteger los derechos laborales y promover un entorno de trabajo seguro y sin riesgos para todos los trabajadores, incluidos los trabajadores migrantes, en particular las mujeres migrantes y las personas con empleos precarios. (ONU, 2015) (ODS 8)
- 12.4. De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente. (ONU, 2015) (ODS 12)
- 12.6. Alentar a las empresas, en especial las grandes empresas y las empresas transnacionales, a que adopten prácticas sostenibles e incorporen información sobre la sostenibilidad en su ciclo de presentación de informes. (ONU, 2015) (ODS 12).

Por su parte, la UNESCO (2017) expuso lo siguiente:

El desarrollo sostenible trata fundamentalmente de las relaciones entre las personas, y entre estas y su medio ambiente. Está, por tanto, vinculado a los modelos de desarrollo social y económico, donde el elemento humano es fundamental. De esta forma, son tanto las relaciones sociales y económicas entre los pueblos como la relación de estos con los recursos naturales lo que facilitará o entorpecerá el proceso hacia la sostenibilidad (p. 4).

De igual forma, Boéira (2002, citado en Ramírez y Díaz, 2018) “observa la necesidad de consolidar una nueva visión de la sostenibilidad global, como paradigma de acercamiento entre pueblos y culturas, además de la exigencia de la participación ciudadana de forma consciente y reflexiva en la gestión política, económica y social [...]”. En ese orden de ideas, la sostenibilidad debe ser construida desde múltiples dimensiones incluyentes de lo legal,

lo ecológico, lo tecnológico, lo económico y lo social, entre otros; teniendo una base fuerte en lo ambiental.

En ese mismo sentido, Carrasco (2010, citado en Ramírez y Dias, 2018) plantea que los principios de la sostenibilidad implican que se involucren y busquen opciones exploratorias para el uso de los recursos, elección de tecnologías, cambios estructurales del sistema y, sobre todo, transformación de los modelos de consumo que produciría cambios en los modelos limpios y justos en la calidad de los niveles de vida (p. 29).

Por otra parte, a nivel de la revisión, el autor que presenta relación con la investigación es Hollmann (2017), quien consideró lo siguiente:

Desde un punto de vista más economicista, el desarrollo sostenible supone una gestión de recursos renovables sometida a dos principios: las tasas de recolección deben ser iguales a las tasas de regeneración (producción sostenible) y las tasas de emisión de residuos deben ser iguales a las capacidades naturales de asimilación de los ecosistemas donde se emiten los residuos. En definitiva, el desarrollo sostenible plantea el reto de combinar una economía dinámica con una sociedad que ofrezca oportunidades para todos (incluidas las futuras generaciones), al tiempo que se mejora la productividad de los recursos y se desliga el crecimiento de la degradación del ambiente (p. 17).

En la actualidad han aparecido diversos trabajos y proyectos enfocados a implementar STAR que sean sostenibles, su fundamento radica en el reúso de aguas tratadas, reducción de combustibles fósiles, disminución de energía y utilización de técnicas alternativas en el tratamiento terciario (biofiltración y bioconversión). Lo anterior con el propósito de reducir costos y cumplir con los ODS en la remoción de contaminantes tóxicos para la población, donde el agua tratada se pueda emplear para diferentes actividades (ganadería, agrícola, limpieza de las calles y consumo humano); entre estos trabajos se pueden mencionar los siguientes:

- Modelo Integral de Sostenibilidad de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales con Reusó de Aguas Tratadas, desarrollado por la embajada de Suecia para ser aplicado en Bolivia, 2014.
- STAR desarrolladas por el grupo mexicano Eco Red en hoteles y municipios de México, 2008.
- Innovación sostenible llega al tratamiento de aguas residuales en forma de bacterias 'Sherpa', realizado por Marina Arnaldos e implementado por el grupo ACCIONA, 2012.

1.4.2. Antecedentes para la remoción de Cr (III y VI) empleados como agentes curtientes en las etapas de curtido y post-curtido en las curtiembres

Una de las aplicaciones de la presente investigación es emplear los residuos lignocelulósicos (PC, SP, TM) como residuos agrícolas para la remoción de cromo provenientes de las aguas residuales de curtiembres, los cuales podrían ser una alternativa para ser implementadas en estas industrias. Por tal razón, en este numeral se hizo una recopilación de las técnicas avanzadas y convencionales, mezclas entre técnicas convencionales y no convencionales, y las técnicas no convencionales que aparecen relacionadas en la tabla 1, anexo B.

A partir de esta revisión, se puede decir que los primeros reportes de las técnicas convencionales y avanzadas se encuentran desde el año 1991 hasta el 2018, entre los cuales se destacan: técnicas de filtración por membrana (microfiltración, ósmosis inversa y electrodiálisis), técnicas electroquímicas, precipitación química, oxidación (uso de peróxido de hidrógeno, ultravioleta y reacciones fenton), fotocatalisis y técnicas de adsorción (uso de carbón activado y bentonita).

Del mismo modo, entre las mezclas de las técnicas convencionales y no convencionales se hallaron registros entre los años de 2005 a 2018, entre los cuales se destacan: mezclas entre tratamientos de electro - oxidación y biológicos; filtración por membrana (ultrafiltración y ósmosis inversa) y tratamiento biológico; y mezclas entre tratamientos biológicos y químicos. Para finalizar, entre las técnicas no convencionales aparecen registros desde el año 2004 a 2018 con las técnicas de biorremediación, humedales artificiales, adsorción con residuos agrícolas y lodos activados.

1.4.3. Antecedentes para la remoción de metales pesados por residuos lignocelulósicos (PC, SP y TM)

En este apartado se hace alusión a dos revisiones a nivel de antecedentes que son recopilados en las tablas 2 y 3 del anexo B. La primera parte hace referencia a la remoción de diferentes metales pesados (As, Cr, Ni, Pb, Cd, Cu, Hg, Zn, Ag, F, Sr, Mn, Co, Au, Fe), empleando los residuos lignocelulósicos provenientes de café (granos, borra, pulpa y residuos), plátano (cáscara, desechos, seudotallo y tallos) y maíz (estigmas, tusa, tallos, seda y rastrojo). En la segunda parte se relacionó la información solamente acerca de la remoción de Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI) metales pesados tema de estudio de esta investigación, que han sido removidos por los residuos lignocelulósicos de café, plátano y maíz. Cabe resaltar que la revisión incluye los residuos lignocelulósicos con modificación y sin modificación química.

1.5. Justificación en la investigación. Aportes en lo teórico, práctico y metodológico y novedad e importancia

A través de la presente investigación se buscó determinar mediante ensayos de laboratorio la bioadsorción para la remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) presentes en aguas residuales sintéticas, usando residuos agrícolas (PC, SP y TM) de las fincas cafeteras provenientes de Caldas (Colombia). Esto se debe, a que es importante darles una disposición final adecuada a los residuos agrícolas, puesto que, de acuerdo a lo expuesto por Rodríguez (2009, citado en Rodríguez y Zambrano, 2010) sólo “la pulpa de café fresca produciría una contaminación equivalente a la generada durante todo un año, en excretas y orina, por una población de 868736 habitantes” y con respecto a los metales pesados seleccionados (Mn (II), Zn (II), Pb (II) y Cr (III y VI)) se tuvo en cuenta aquellos que presentaban en la actualidad un mayor flujo de emisión a la hidrosfera, según reportes de Domènech y Peral (2006, citado por Caviedes *et al.*, 2015).

Una vez obtenidos los datos experimentales en el laboratorio con las aguas residuales sintéticas para cada metal, se seleccionó el bioadsorbente más eficiente para la remoción de cromo, el cual fue empleado en aguas residuales reales, específicamente en la etapa de curtido de las aguas residuales de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito, para que este tipo de tecnología no convencional sea implementado en un sistema de

tratamiento, y se minimice la carga contaminante de este metal a las fuentes hídricas, evitando problemas de bioacumulación en especies acuáticas y de salud en la población que se encuentran cercanas a estas empresas.

Por esta razón, al emplear este tipo de tecnologías se pretende cumplir con los límites máximos permitidos para vertimientos puntuales, según la Resolución 631 de 2015 MADS y la Sentencia al río Bogotá emitida por el Consejo de Estado el 28 de marzo de 2014, la cual ordena en el numeral 4.63:

A la CAR, al departamento de Cundinamarca y a los municipios de Villapinzón y Chocontá, que en el término perentorio e improrrogable de tres (3) años contados a partir de la ejecutoria de esta sentencia, cofinancien con los particulares y empresas curtidoras que operan en la región, la construcción y puesta en funcionamiento del parque ecoeficiente industrial de las curtiembres (p.107).

De acuerdo con esto, se busca sensibilizar a las empresas de este sector (pequeñas o medianas) de la factibilidad de la aplicación con estas tecnologías limpias, la cual tendrá bajos costos, alta eficiencia y menos impactos negativos al ambiente. A continuación, se mencionan los aportes de la investigación en cuanto a lo teórico, práctico y metodológico.

1.5.1. Aportes teóricos de la investigación

1. De los bioadsorbentes no modificados (PC, SP y TM) empleados, a través de la revisión bibliográfica (ver Tabla 2, Anexo B), aún no se han reportado las siguientes remociones:
 - Manganeso con SP ni PC
 - Zinc con PC
 - Cromo con SP.

Por ello, se pretende divulgar los resultados obtenidos en la investigación a nivel científico, a partir de la participación en eventos, publicación en artículos científicos y en capítulos de libros.

2. Realizar un comparativo con los residuos lignocelulósicos empleados (PC, SP y TM) a nivel de las eficiencias obtenidas entre cada metal pesado (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) utilizando aguas residuales sintéticas, para ser divulgados a nivel científico.
3. Realizar una contrastación de datos de los metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) reportados en la literatura, en función a la capacidad de máxima adsorción con los residuos agrícolas no modificados (PC, SP y TM).
4. Implementar la tecnología de bioadsorción con los residuos lignocelulósicos empleados en esta investigación (PC, SP y TM) para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales sintéticas y aguas residuales reales, pues en la literatura este contaminante no se remueve directamente por precipitación química, sino que es necesario reducirlo previamente a Cr (III), aumentando de esta forma los costos en el tratamiento.
5. Resaltar la importancia de incluir los metales pesados como sustancias de interés sanitario, que deben tener un cobro en las tasas retributivas en la normatividad nacional vigente, por los daños ambientales que generan.

1.5.2. Aportes prácticos de la investigación

1. De acuerdo con los datos obtenidos de remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) con los residuos lignocelulósicos (PC, SP y TM) en aguas residuales sintéticas, se busca implementar el uso de este tipo de tecnologías no convencionales (bioadsorción) en sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales (STAR), en sectores como curtiembres, galvanoplastia, pinturas, aleaciones, elaboración de fertilizantes, elaboración de productos químicos y electrónica.
2. Impulsar tecnologías híbridas entre tecnologías convencionales y no convencionales (precipitación química con bioadsorción) para la remoción de cromo (III) proveniente de la etapa de curtido del sector de curtiembres, los cuales aún no han sido reportadas en literatura. Cabe señalar que las que han sido referenciadas desde el año 2005 a 2018 (ver Tabla 3, Anexo B) son las técnicas de electro-oxidación con tratamiento biológico, métodos filtración con tratamiento biológico y tratamientos biológicos con químicos.

1.5.3. Aportes metodológicos de la investigación

1. Realizar una estandarización del proceso de implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) y/o con la tecnología híbrida entre una tecnología no convencional (bioadsorción) con la convencional (precipitación química), para la remoción de Cr (III) de la etapa de curtido de las aguas residuales del sector de curtiembres de San Benito (Bogotá-Colombia).
2. Llevar a cabo una evaluación de impacto ambiental y una valoración cualitativa de tipo socioeconómica enfocada en la propuesta de implementación de un STAR de la tecnología no convencional (bioadsorción), para la remoción de Cr (III) de la etapa de curtido de las aguas residuales del sector de curtiembres de San Benito (Bogotá-Colombia).

1.5.4. Novedad e importancia de la investigación

La innovación de la presente investigación está basada en los siguientes aspectos:

1. La cuantificación y elucidación estructural por espectrofotometría infrarrojo (IR) de los contenidos de celulosa y lignina presentes en los residuos lignocelulósicos de las fincas cafeteras de la zona central colombiana; de ese modo, plantear la relación entre la composición química de los residuos y su capacidad de remoción de los metales pesados.
2. La evaluación a nivel de la eficiencia de los tres principales residuos agrícolas disponibles en fincas cafeteras de Manizales (PC, SP y TM) generados, todos ellos con la misma oferta ambiental para ser empleados como bioadsorbentes de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)).
3. La determinación de la capacidad de máxima adsorción de una mayor gama de metales pesados por cada material evaluado (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)), puesto que, en la literatura, la mayoría de los trabajos se centran entre uno y tres metales.

4. La evaluación del uso de mezclas de residuos lignocelulósicos que no se han encontrado en la literatura. Aquí se reporta la mezcla de los bioadsorbentes que presenten una mayor eficiencia en cromo, debido a que este metal pesado es el de mayor carga contaminante en los vertimientos de aguas residuales industriales del sector de curtiembres.
5. La evaluación de la eficiencia de remoción de los metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) con los bioadsorbentes (PC, SP y TM) o en mezclas con aguas residuales sintéticas y con aguas residuales reales de la etapa de curtido de una curtiembre de San Benito.
6. La evaluación de la desorción (proceso inverso de la bioadsorción) con los materiales lignocelulósicos contaminados con los metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)), para determinar si es posible volver a obtener los metales y reincorporarlos nuevamente a sus aplicaciones industriales, y establecer si la biomasa tratada queda habilitada para su aprovechamiento en otros procesos.
7. La determinación del pH óptimo, cantidad de biomasa, tiempo de contacto, agitación y tamaño de partícula condiciones para determinar las cinéticas de adsorción e isothermas por cada metal pesado (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) con el bioadsorbente o mezclas más eficientes, y poder utilizar estos registros en una propuesta de implementación de esta tecnología no convencional en un sistema de tratamiento de aguas residuales (STAR), etapa curtido del sector de curtiembres.
8. Plantear una matriz de evaluación de impacto ambiental y valoración socioeconómica, con el propósito de establecer la importancia de implementación de este tipo de tecnología no convencional en la etapa de curtido del sector de curtiembres.

1.6. Utilidad

Emplear la tecnología no convencional de bioadsorción con residuos agrícolas para el tratamiento de aguas residuales industriales (ARI) que presenten en su composición metales pesados. Para ello, en esta investigación se aplicó en ARI de la etapa de curtido de las curtiembres, con el objetivo de minimizar el impacto ambiental negativo debido a los vertimientos de estas aguas, con concentraciones de cromo total por encima del límite máximo permitido en la normatividad ambiental vigente según la Resolución 631 de 2015 MADS.

1.7. Objetivos

1.7.1. General

Evaluar la bioadsorción de (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) con residuos lignocelulósicos en Aguas Residuales Industriales, mediante una propuesta de aplicación en curtiembres.

1.7.2. Específicos

- Determinar las características fisicoquímicas de los estudios de caso del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito (Bogotá).
- Caracterizar y seleccionar el bioadsorbente (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) más eficiente en la remoción de manganeso, zinc, cromo y plomo en aguas residuales sintéticas y reales de la etapa de curtido de las curtiembres.
- Establecer aspectos de aplicación del desarrollo sostenible en la etapa de curtido de la industria de curtiembres con la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción).

1.8. Supuestos y categorías de análisis

1.8.1. Supuesto

El empleo de materiales lignocelulósicos (PC, SP y TM) posibilitará la remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en aguas residuales industriales, categorizándose como una tecnología no convencional, de fácil implementación, de alta eficiencia y bajo costo, que no altera la seguridad alimentaria, que no genera lodos y que no altera el ambiente; es decir, se consideraría como una tecnología sostenible.

1.8.2. Hipótesis y matriz de variables

La implementación de la tecnología no convencional de bioadsorción permitirá a las industrias que vierten metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en sus aguas residuales, disminuir costos en el tratamiento, sensibilizar a las personas de estos sectores industriales para reducir el impacto ambiental negativo y cumplir con la normatividad ambiental vigente.

1.8.3. Variables

1.8.3.1. Variables independientes

La implementación de la bioadsorción con residuos lignocelulósicos (PC, SP, TM) como una tecnología no convencional en las industrias que viertan metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en aguas residuales industriales, con condiciones óptimas de adsorción halladas experimentalmente en la presente investigación.

1.8.3.2. Variables dependientes

La reducción de los costos en el tratamiento, la sensibilización y concientización en los empresarios para la conservación del ambiente y cumplimiento de la normatividad ambiental vigente.

1.9 Alcance de la investigación

Aplicación de la propuesta en desarrollo sostenible para el tratamiento de las ARI del sector de curtiembres, empleando una tecnología no convencional (bioadsorción) con el uso de bioadsorbentes obtenidos de los residuos agrícolas de las fincas cafeteras de Caldas (Colombia), para la remoción de metales pesados.

II. Fundamentación teórica

En este apartado del trabajo de investigación, se incluyen temáticas que son primordiales para el desarrollo de este, entre las cuales se destacan: una recopilación de las fuentes hídricas más importantes en Colombia, en cuanto a registros de nacimiento, afluentes, desembocadura y los principales contaminantes presentes en estos ríos, para referenciar a los ríos Tunjuelito uno de los afluentes del río Bogotá y este último, afluente del río Magdalena, dado que estos son los afectados por los vertimientos de las curtiembres de Villapinzón y San Benito.

Posteriormente, se definen a los metales pesados y se enfatiza sobre la toxicidad de los metales objeto de estudio para esta investigación (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)). A su vez, se hace una descripción de los cultivos de café, plátano y maíz acerca de condiciones climáticas y producción en Colombia. Asimismo, se aborda la importancia del uso de residuos agrícolas, por ejemplo, como adsorbentes no convencionales para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos; también se hace una descripción de las etapas realizadas en la industria de las curtiembres. Por último, se menciona la normatividad ambiental vigente que aplica en Colombia y que se encuentra relacionada con la investigación.

2.1. Fuentes hídricas en Colombia

Colombia se encuentra ubicado en el continente suramericano, hacia la región noroccidental del mismo; el territorio colombiano se encuentra políticamente dividido en 32 departamentos, 1122 municipios y seis distritos, su distrito capital es Bogotá. A nivel de área superficial, tiene una extensión de 2.129.748 Km², de los cuales 1.141.748 Km² corresponden a su territorio continental y los restantes 988.000 Km² a su extensión marítima. De igual forma, limita al sur con Perú y Ecuador, al noroeste con Panamá y al Este con Venezuela y Brasil; en cuanto a sus fronteras marítimas, en el mar Caribe limita con Venezuela, República Dominicana, Nicaragua, Costa Rica, Panamá, Honduras, Jamaica, Haití y en el Océano Pacífico con Ecuador, Costa Rica y Panamá (CEPAL SAMTAC, 2000).

Resulta preciso señalar que Colombia es un país que cuenta con una extremada cantidad de recursos naturales, uno de ellos son sus fuente hídrica, las cuales se encuentran presentes en todo el territorio colombiano, lo cual ha conllevado a que sea declarado como uno de los países con mayor riqueza hídrica, puesto que presenta una precipitación promedio anual alrededor de los 1775 mm en el área continental, pero en un año húmedo aumenta el 92% equivalente a 3240 mm y en un año seco disminuye el 53% concerniente a 841 mm (IDEAM, 2018; Marín, 2003). De acuerdo al contexto presentado, en la Tabla 2 se mencionan los ríos afectados por los vertimientos de las ARI provenientes del sector de curtiembres de Villapinzón y San Benito.

Tabla 2. Ríos afectados por los vertimientos de las ARI provenientes del sector de curtiembres Villapinzón y San Benito.

Nombre	Área superficial (Km ²)	Longitud (Km)	Características
Magdalena	226,562	1528,8	Este río es uno de los más importantes en Colombia, debido a que impulsa el comercio y la economía, puesto que se utiliza como una vía fluvial y fuente hidroeléctrica, además de que se realizan prácticas de pesca y aprovechamiento de las tierras cercanas al mismo. Además, nace en la laguna del Magdalena ubicado en el Macizo Colombiano; este recurso hídrico atraviesa el país de norte a sur, desembocando en Bocas Ceniza en el Mar Caribe. Cabe añadir que recibe sus aguas de alrededor de unos 500 afluentes, más de 5000 arroyos y quebradas, de las cuales arroja al mar 8000 m ³ /s.
Bogotá	6000	375	Es un sistema hídrico que nace a los 3300 m.s.n.m en el municipio de Villapinzón y desemboca en el río Magdalena, a los 280 m.s.n.m en el municipio de Girardot. La cuenca del río Bogotá es una corriente de segunda orden, caracterizada por la variedad de paisajes, condiciones topográficas y climas propios de la zona tropical andina. Dados los diferentes problemas ambientales evidenciados en el río Bogotá, se han desarrollado diferentes esfuerzos por parte de las entidades ambientales, para lograr su descontaminación. Posee 19 subcuencas: río Tunjuelito, río Alto Bogotá, embalse del Sisga, embalse de Tominé, sector Sisgabitoc, río Neusa, río negro, río Teusaca, río Frío, río Chicú, sector Tibitoc-Soacha, río Balsillas, río Soacha, embalse del Muña, sector salto Soacha, río medio Bogotá, río Calamdaima, río Apulo y río bajo Bogotá.

Fuente: COCUPO (2017); Martínez (2017)

2.2. Metales pesados

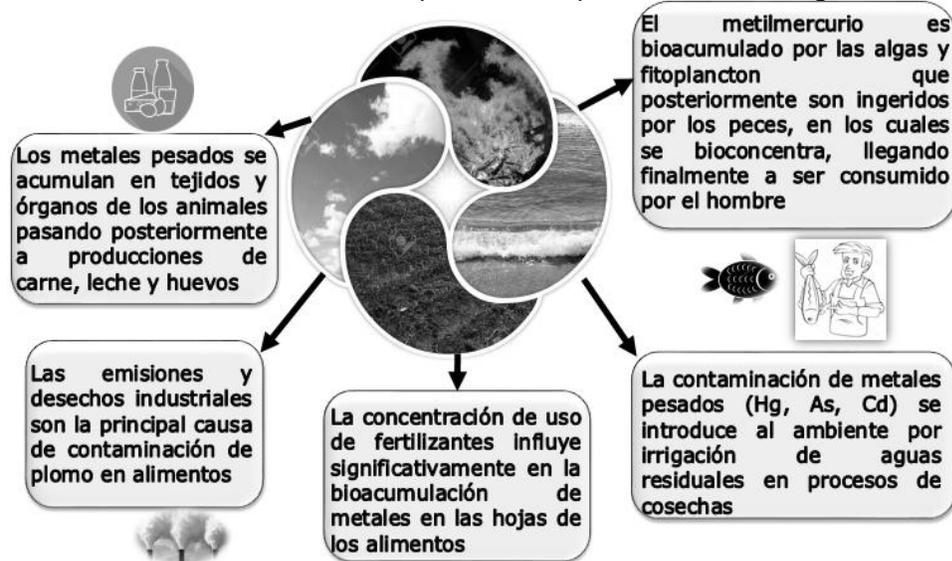
Como metales pesados (M^{+n}) se pueden definir a aquellos elementos químicos que presentan una densidad aproximadamente superior a 5 g/cm³, Srivastava y Majumder (2008, citado en Fu y Wang, 2011), número atómico superior a 20 (excluyendo los metales alcalinos y alcalinotérreos), son tóxicos para la célula (eucariotas y procariotas); y su presencia en la corteza terrestre es inferior a 0,10 % y se encuentra en forma de minerales (rocas), arena y en suelos. Adicionalmente, también se encuentran en forma de iones disueltos en el agua y en estado gaseoso en la atmósfera.

De tal manera, se clasifican en dos grupos: oligoelementos o micronutrientes, los cuales son necesarios en pequeñas cantidades para los organismos, pero son tóxicos al pasar cierto umbral (As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Se y Zn). Es de mencionar que algunos sin función biológica conocida, los cuales son altamente tóxicos (Ba, Cd, Hg, Pb, Sb y Bi).

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), hay 13 metales pesados de importancia para la salud humana y ambiental: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti, Zn y Se (Organización Mundial de la Salud, 2011, citado en Londoño *et al.*, 2016). Los metales

pesados son altamente usados en la industria, generan contaminación en el suelo, el agua y la atmósfera (ver Ilustración 1), algunas de las actividades son mencionadas en la tabla 3.

Ilustración 1. Fuentes de contaminación por metales pesados en aire, agua, suelo y plantas



Fuente: Elaboración propia, desde los planteamientos expuestos por Reyes *et al.* (2016)

Tabla 3. Actividades industriales generadoras de metales pesados

Industria	Metales	Contaminación
Minería de metales ferrosos	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	Drenaje ácido de mina, relaves, escombreras.
Extracción de minerales	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Presencia en las menas como en los subproductos.
Fundición	As, Cd, Pb, Ti	Procesado del mineral para obtención de metales.
Metalúrgica	Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Zn	Procesado térmico de metales.
Aleaciones y aceros	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	Fabricación, eliminación y reciclaje de metales. Relaves y escoriales.
Gestión de residuos	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg, Mn	Incineración de residuos o en lixiviados.
Corrosión metálica	Fe, Cr, Pb, Ni, Co, Zn	Inestabilidad de los metales expuestos al medio ambiente.
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn, Cu	Los efluentes líquidos de procesos de recubrimiento.
Pinturas y pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Residuos acuosos procedentes de la fabricación y el deterioro de la pintura vieja.
Baterías	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluido de la pila de residuos, la contaminación del suelo y las aguas subterráneas.
Electrónica	Pb, Cd, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni, Mn	Residuos metálicos acuosos y sólidos desde el proceso de fabricación y reciclaje.

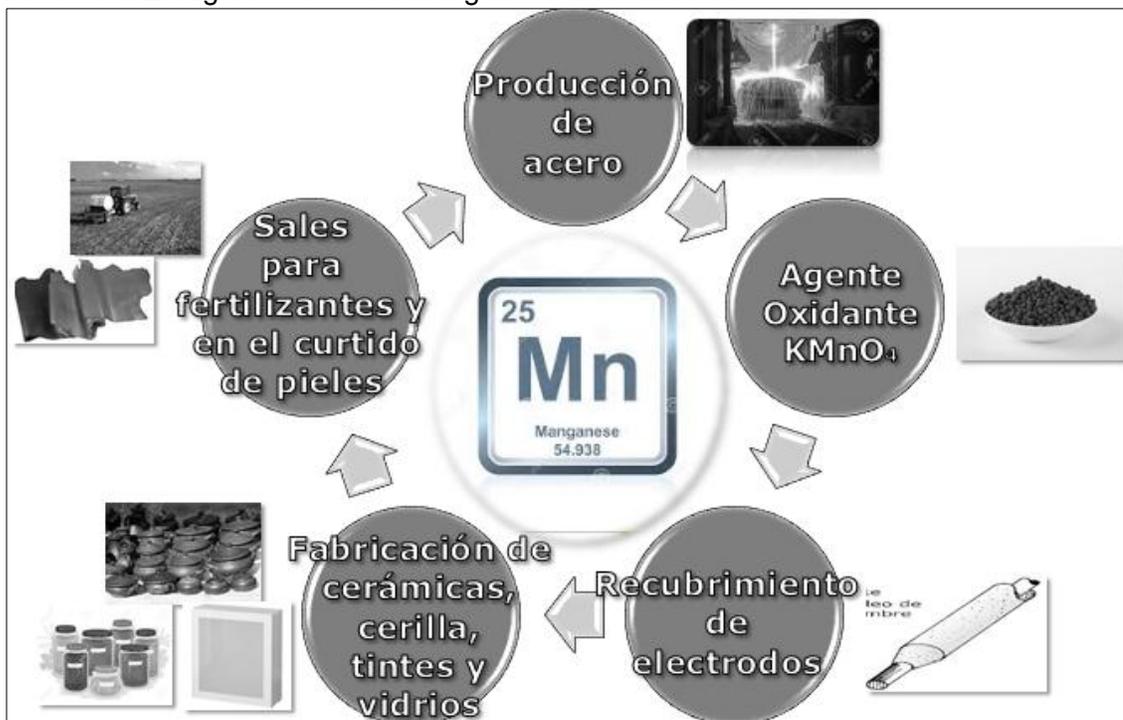
Fuente: Caviedes *et al.* (2015)

Agricultura y ganadería	Cd, Sr, Mo, Pb, U, Uv, Zn, As, Mn, Cu	Contaminación de escorrentía, aguas superficiales y subterráneas, bioacumulación en las plantas.
-------------------------	---------------------------------------	--

2.2.1. Procedencia, aplicaciones y toxicidad de los metales pesados

2.2.1.1 Manganeso (Mn): se encuentra en la corteza terrestre (suelo, sedimentos, rocas) el agua y productos biológicos; sus menas más importantes son los óxidos (MnO_2), carbonatos ($MnCO_3$) y silicatos ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$). Algunos de los usos de este metal se exponen en la ilustración 2:

Ilustración 2. Algunos usos del manganeso en la industria



Fuente: Elaboración propia, desde los planteamientos expuestos por Gómez y Rodríguez (2017)

Debido a las aplicaciones y usos del manganeso, los reportes registrados en el año 2006 se generaron descargas en el aire 38×10^6 Kg, suelo 1670×10^6 Kg y agua 262×10^6 Kg (Doménech y Peral, 2006, citado en Caviedes *et al.*, 2015; Díaz, 2013); según estos autores, el manganeso ocupa el primer lugar de emisiones traza en el suelo y agua.

Entonces, se originan diferentes tipos de exposición en el ser humano que pueden generar una intoxicación crónica por manganeso conocida como manganismo, el cual puede tener manifestaciones nerviosas o pulmonares; los síntomas en la fase inicial de la manifestación nerviosa son: indiferencia y apatía, somnolencia, pérdida de apetito, cefalea, vértigo y astenia; los síntomas en la fase secundaria son: una voz monótona y susurros, la expresión del rostro es impasible y sonriente o aturdida y vacía, de repente el paciente puede reír o llorar; en la fase más avanzada el paciente sufre rigidez muscular de grado variable donde desarrolla un caminar llamado "marchar de pollo", el paciente es incapaz de caminar hacia atrás, la mente del paciente trabaja con lentitud; en esta fase la enfermedad es progresiva

e irreversible (Nordberg, 1998, citado en Gómez y Rodríguez, 2017). En la forma pulmonar puede existir una neumonía por manganeso, aunque lo identifican como un agente agravante (Nordberg, 1998, citado en Gómez y Rodríguez, 2017). En concordancia con Spiro y Stigliani (2003), la dosis letal 50 para manganeso inyectada en mamíferos es 18mg/Kg peso corporal y no se reporta dosis tóxica (mg/d), ni letal en la dieta humana.

2.2.1.2. Zinc (Zn): es un elemento que se encuentra distribuido en la naturaleza y que constituye un 0,02% de la corteza terrestre, se encuentra en forma de sulfuro (ZnS), carbonato (ZnCO₃), óxido (ZnO) y silicato (Zn₄Si₂O₇·OH₂·H₂O). Cuando este es expuesto al aire se forma un óxido, el cual lo protege de futuras oxidaciones; generando una resistencia a la corrosión atmosférica, y por eso es utilizado principalmente en la protección del acero mediante galvanización (Gómez y Rodríguez, 2017). Algunos de los usos de este metal se exponen en la ilustración 3:

Ilustración 3. Aplicaciones y usos del zinc en la industria



Fuente: Elaboración propia, desde los planteamientos expuestos por Gómez y Rodríguez (2017); Segovia *et al.* (2018)

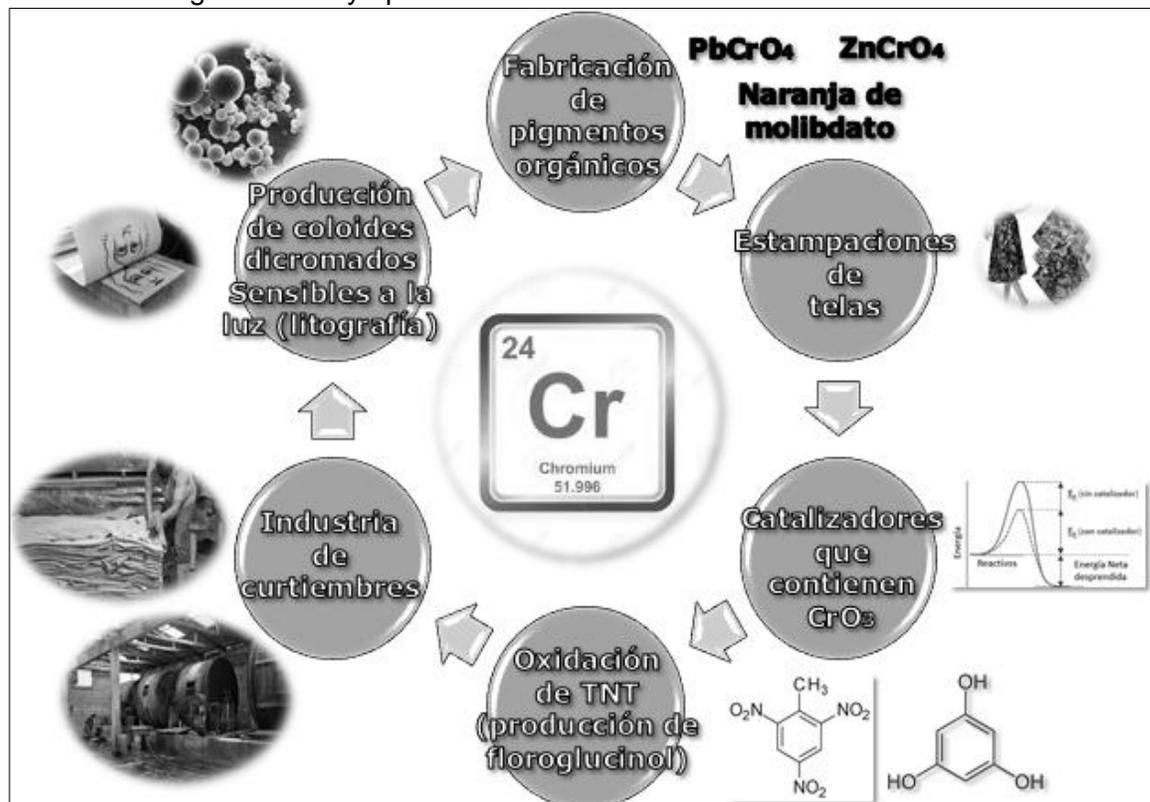
Debido a las aplicaciones y usos del zinc, los reportes registrados en el año 2006 se produjeron descargas en el aire 132 *10⁶ Kg, suelo 1372 *10⁶ Kg y agua 226 *10⁶ Kg (Domènech y Peral, 2006, citado en Caviedes *et al.*, 2015; Díaz, 2013); según estos autores, el zinc ocupa el segundo lugar de emisiones traza en el suelo y agua.

En ese sentido, el zinc es un oligoelemento que es esencial para la salud humana; es importante para las funciones fisiológicas del tejido vivo y regula muchos procesos

bioquímicos. Sin embargo, demasiado zinc puede causar problemas de salud importantes como calambres estomacales, piel irritaciones, vómitos, náuseas y anemia (Oyaro *et al.*, 2007, citado en Fu y Wang, 2011). La enfermedad que causa se conoce como “Fiebre del Humo metálico” (Sud *et al.*, 2008); a corto plazo puede causar náuseas, diarrea, depresión, letargo y signos neurológicos como convulsiones y ataxia (Segovia *et al.*, 2018). Según Spiro y Stigliani (2003), de la dosis letal 50 para zinc inyectadas a mamíferos no aparece registro, pero sí se reporta de 150 a 600 mg/d como dosis tóxica y como dosis letal en 6000 mg/d en la dieta humana.

2.2.1.3. Cromo (Cr): se encuentra en rocas, animales, plantas y el suelo. Es preciso aclarar que el único mineral de cromo importante es el cromito ferroso (FeOCr_2O_3) y se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, se puede obtener de minas subterráneas o a cielo abierto. Algunos de los usos de este metal se exponen en la ilustración 4:

Ilustración 4 Algunos usos y aplicaciones del cromo en la industria



Fuente: Elaboración propia, desde los planteamientos expuestos por Gómez y Rodríguez (2017)

Ahora bien, debido a las aplicaciones y usos del cromo, según los reportes registrados en el año 2006 se generaron descargas en el aire $30 \cdot 10^6$ Kg, suelo $896 \cdot 10^6$ Kg y agua $142 \cdot 10^6$ Kg (Domènech & Peral, 2006, citado en Caviedes *et al.*, 2015; Díaz, 2013); según estos autores, el cromo ocupa el tercer lugar de emisiones traza en el suelo y agua. Las formas más comunes del cromo son Cr (0), Cr (III) y Cr (VI). Además, el cromo (0) se utiliza en la elaboración de acero, “Cr III y Cr VI se utilizan en el cromado, en colorantes y pigmentos, en curtido del cuero y la preservación de la madera, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en el tóner” (Molina *et al.*, 2010, p. 81-82).

De igual modo, el cromo (III) es la especie más estable que se encuentra con mayor abundancia en el ambiente (González-Pineda *et al.*, 2006) y es considerado un oligoelemento esencial para el humano, permitiendo que el cuerpo metabolice el azúcar, la grasa y las proteínas (ATDRS, 2006). De acuerdo con la USPHS (1997), la ingesta de Cr (III) debe estar entre 50 y 200 µg/d para mantener los niveles adecuados de salud.

Igualmente, el Cr (III) se elimina de la atmósfera mediante procesos de degradación, obteniéndose partículas con diámetros menores de 20 µm, las cuales quedan suspendidas en el aire (troposfera) viajando a grandes distancias y permaneciendo allí durante largo tiempo; penetra el suelo y se deposita en forma de óxido de cromo (Molina *et al.*, 2010). “En relación con los efectos sobre el medio ambiente acuático, el Cr (III) puede ser oxidado a la forma hexavalente a un pH entre 5,5 y 6,0, proceso que es favorecido por la presencia de óxido de manganeso” (Chávez, 2010, p. 44).

Así pues, los estudios de toxicidad realizados por Lukina *et al.* (2016, citado en Rubio y Vacca, 2017) hallaron que en diferentes especies de plantas el Cr (III) tiene incidencia sobre su germinación. A su vez, Staniek *et al.* (2010, citado en Rubio y Vacca, 2017) emplearon el propionato de cromo una sal que contiene la especie de Cr (III) en ratas para determinar los niveles de toxicidad aguda por vía disposición oral, pero no se halló ninguna evidencia para este tipo de toxicidad; no obstante, establecieron que la dosis letal media es de 2000 mg/Kg, reportaron algunos cambios en el hígado de los animales.

Según Chávez (2010), el cromo (VI) es 1000 veces más tóxico que el cromo (III); independientemente de la dosis, produce reacciones alérgicas y úlceras en la piel, perforaciones de las superficies respiratorias e irritación del conducto gastrointestinal. También se ha observado lesiones renales y hepáticas, y a largo plazo por vía de exposición inhalatoria se ha vinculado con el cáncer de pulmón. La International Agency for Research on Cancer (IARC, 2012) ha clasificado los compuestos de Cromo (VI) como cancerígenos ubicados en el grupo I, las especies químicas que presentan Cr (VI) son los cromatos $(CrO_4)^{2-}$ y dicromatos $(Cr_2O_7)^{2-}$.

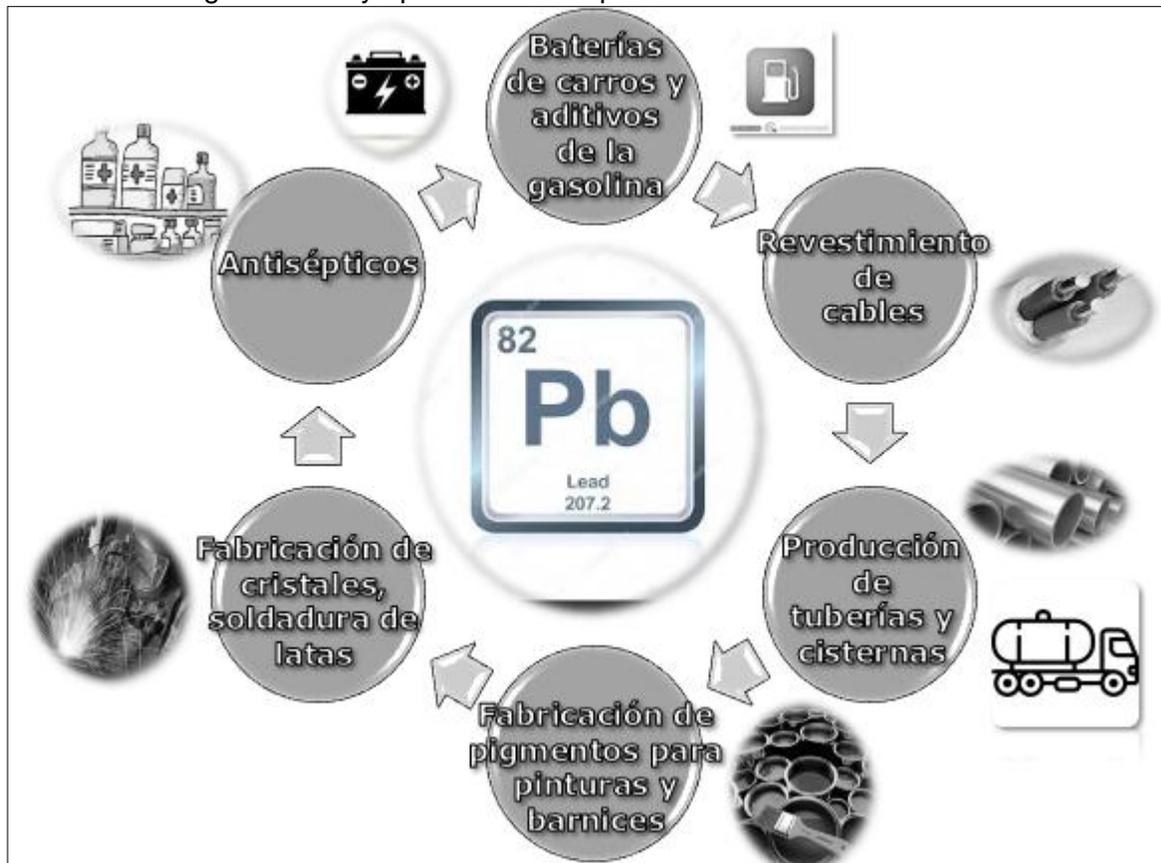
El Cr (VI) induce respuesta inmunológica inflamatoria y alteración de las vías de señalización de supervivencia celular. El Cr (VI) entra a la célula a través de canales aniónicos no específicos y es metabólicamente reducido por agentes como ascorbato, glutatión y cisteína a Cr (V), Cr (IV) y Cr (III) (ver Ilustración 1, Anexo B). El Cr (III) es poco permeable a la membrana por lo que es incapaz de atravesarla; este de hecho, posibilita la unión con el ADN generando daño genético que conduce, a la inestabilidad genómica. (Quijano *et al.*, 2015, p. 14)

Por otra parte, el Cr (VI) en las plantas produce su muerte y evita que estas alcancen su ciclo fenológico (desarrollo, floración, producción de fruto y llenado de grano) (González-Pineda *et al.*, 2006). En los ecosistemas acuáticos el Cr (VI) es reducido a Cr (III) por presencia de sustancias orgánicas, se precipita y se deposita en los sedimentos, donde subsisten en especies como el bagre (*Ictalurus nebulosus*), las ostras (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja del caparazón blando (Porras, 2010). De acuerdo con Khezami y Capart (2005, citado en Fu y Wang, 2011), el Cr (VI) afecta la fisiología humana, se acumula en la cadena alimentaria y provoca graves

problemas de salud que van desde la simple irritación de la piel hasta el carcinoma de pulmón.

2.2.1.4. Plomo (Pb): este elemento se encuentra en la naturaleza como sulfuro (PbS), carbonato (PbCO₃) y sulfato (PbSO₄), y algunas de sus aplicaciones se observan en la Ilustración 5:

Ilustración 5. Algunos usos y aplicaciones del plomo en la industria



Fuente: Elaboración propia, desde los planteamientos expuestos por Moreno y Granada (2012)

Dadas las aplicaciones y usos del plomo, según los reportes registrados, en el año 2006 se generaron descargas en el aire $332 \cdot 10^6$ Kg, suelo $796 \cdot 10^6$ Kg y agua $138 \cdot 10^6$ Kg (Domènech y Peral, 2006, citado en Caviedes *et al.*, 2015; Díaz, 2013); de acuerdo con estos autores, el plomo ocupa el cuarto lugar de emisiones traza en el suelo y agua.

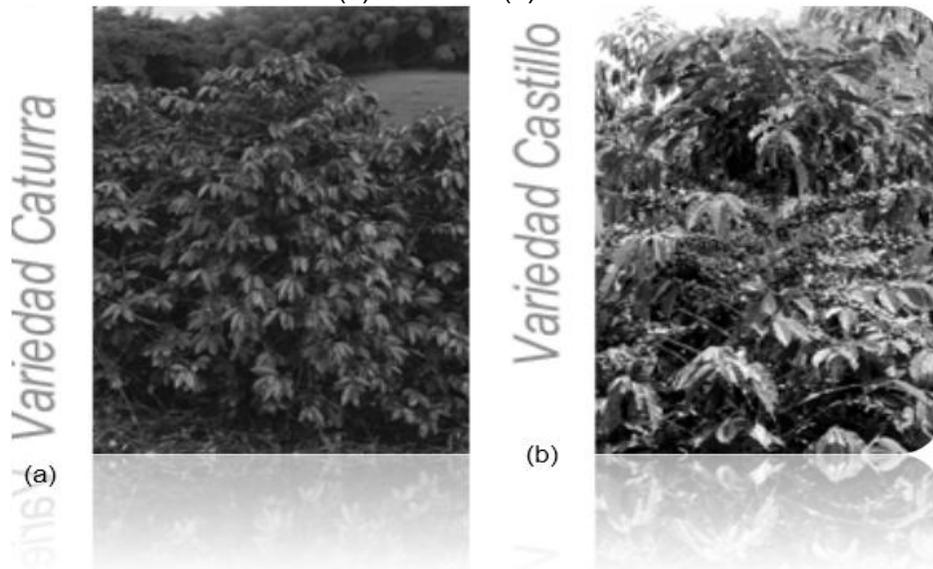
Se resalta que el plomo puede ser inhalado y adsorbido a través del sistema respiratorio, o ingerido y adsorbido por el tracto gastrointestinal; después de la ingestión de plomo, este se adsorbe activamente, dependiendo de la forma, tamaño, tránsito gastrointestinal, estado nutricional y la edad; hay mayor adsorción de plomo si la partícula es pequeña, si hay deficiencia de hierro y/o calcio, si hay gran ingesta de grasa o inadecuada ingesta de calorías, si el estómago está vacío; es preciso indicar que en niños la adsorción de plomo es de 30% a 50%, mientras que en el adulto es de 10% (Valdivia, 2005, citado en Hernández y Triviño, 2016). El plomo en los huesos puede durar hasta 20 años, llegando

a interferir en la función del calcio, la síntesis de la hemoglobina y provoca daño neurológico; en el sistema nervioso central tiene efectos de parestesia, dolor y debilidad muscular, afecta riñones con oliguria y albuminuria (Londoño *et al.*, 2016); la enfermedad que produce se conoce como *saturnismo*, puede ocasionar “encefalopatía, insuficiencia renal y síntomas gastrointestinales. La toxicidad crónica es la más frecuente y se manifiesta con compromiso multisistémico: hematopoyético, del sistema nervioso, gastrointestinal, riñón y sistema reproductor” (Valdivia, 2005, p.25). La dosis letal 50 de plomo es 70 mg/Kg, y se considera tóxico en dosis de 1 mg/d.

Por último, para la remoción de metales pesados existen tecnologías avanzadas, convencionales y no convencionales, híbridos entre convencionales y no convencionales, que presentan alta eficiencia y algunas de estas a bajos costos en su implementación y que no generan lodos (residuos sólidos peligrosos) reportadas desde el año 1991-2018 (ver Tabla 1, Anexo B).

2.3. Cultivos provenientes de Caldas (Colombia)

Ilustración 6. Variedades de café: (a) Caturra (b) Castillo



Fuente: Federación Nacional de Cafeteros (2013)

2.3.1. Café: en el mundo hay dos tipos de café, Arábigo y Robusta; en Colombia se cultiva el café arábigo debido a que produce una bebida más suave. Esta especie Arábigo, originaria de Abisinia, corresponde a más del 90% del café en el mercado mundial. Las variedades de esta especie sembradas en Colombia son Típica, Borbón, Maragogipe, Tabí, Caturra y Colombia (Cenicafé, 2004).

En primer lugar, la variedad Caturra es un mutante derivado de la variedad Borbón, que se descubrió en Brasil entre 1915-1918, introducida en el país en el año de 1951; se caracteriza por tener un porte bajo, compacto (1,80 m), sus ramas forman ángulos de 45 grados con el eje principal, teniendo una exposición plena solar, tienen hojas terminales

color verde tierno, redondeadas y brillantes, entrenudo corto, excelente productor presentando altas densidades de siembra (más de 5000 plantas por hectárea) y resistente al viento (García, 2013).

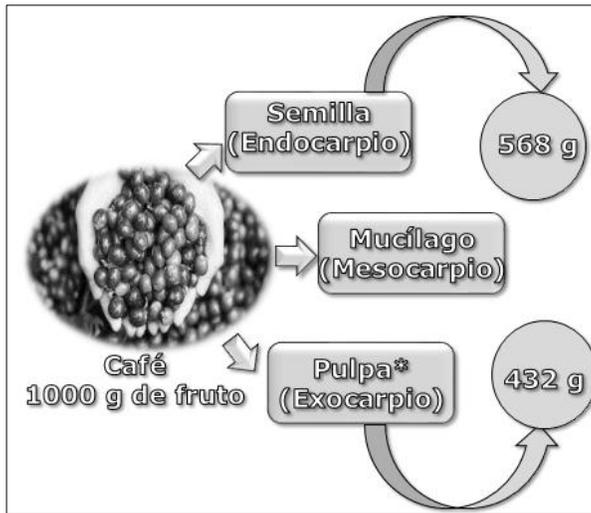
Es de señalar que el fruto de esta variedad madura alrededor de 28 semanas después de la abertura de la flor, está formado por el epicarpio o piel, el mesocarpio pulpa, el endocarpio o pergamino y dos semillas, tiene 8,50 mm a 12,70 mm y forma semicircular (Cenicafé, 2009). Es atacada por la Roya del café y su primer registro data del año 1983, al igual que las otras variedades como la Típica y el Borbón. Luego de la recolección del fruto, se realiza el proceso beneficio del café, en el cual se da la transformación del café cereza al café pergamino seco; durante tal proceso se producen residuos la pulpa de café y el mucilago, los cuales contaminan el agua al entrar en contacto con ella, puesto que la desechan en ríos. De acuerdo con ello, estudios realizados por Cenicafé han demostrado que la pulpa es el mayor contaminante debido a su gran cantidad de materia orgánica; puede ser aprovechada en la elaboración de compostaje, producción de hongos comestibles (ver Ilustración 7), entre otros (Cenicafé, 2009).

Por otro lado, la variedad Castillo surge del cruzamiento del progenitor femenino de la variedad Caturra con el progenitor masculino denominado híbrido de Timor 1343. El objetivo de este cruce fue obtener la variedad en mención, la cual presenta resistencia contra la roya del cafeto y la enfermedad de las cerezas del café (CBD). La roya es producida por el hongo *Hemileia vastatrix* Berk. et Br., su importancia radica en que puede reducir la producción entre un 23% y un 50% en variedades susceptibles sin el adecuado manejo, afectando no solo la cantidad sino también la calidad de la cosecha. Además la CBD es causada por el hongo *Colletotrichum kahawae*, es la enfermedad potencial de mayor importancia para la caficultura (Flórez *et al.* 2018). Esta variedad, fue entregada a los caficultores, por parte de la Federación Nacional de Cafeteros de Colombia (FNC), mediante la Resolución del comité directivo N. 03 del 13 de mayo de 2005, las cuales a la fecha son los responsables de al menos el 50% de la producción nacional de café.

De acuerdo a Alvarado-Alvarado *et al.* (2005), las características agronómicas que más sobresalen de la variedad Castillo son:

- Resistencia a plagas y enfermedades como el minador de la hoja y la broca del café
- Defectos del grano; son similares a los de la Variedad Caturra y Colombia
- Calidad en taza; no se detectaron diferencias significativas en la calidad de la bebida
- Manejo agronómico; selección del material, densidades de siembras a 5000 tallos o plantas
- Cualidades sobresalientes; diversidad genética, facilita la producción limpia del café y posee resistencia a la Roya.

Ilustración 7 Componentes del fruto del café

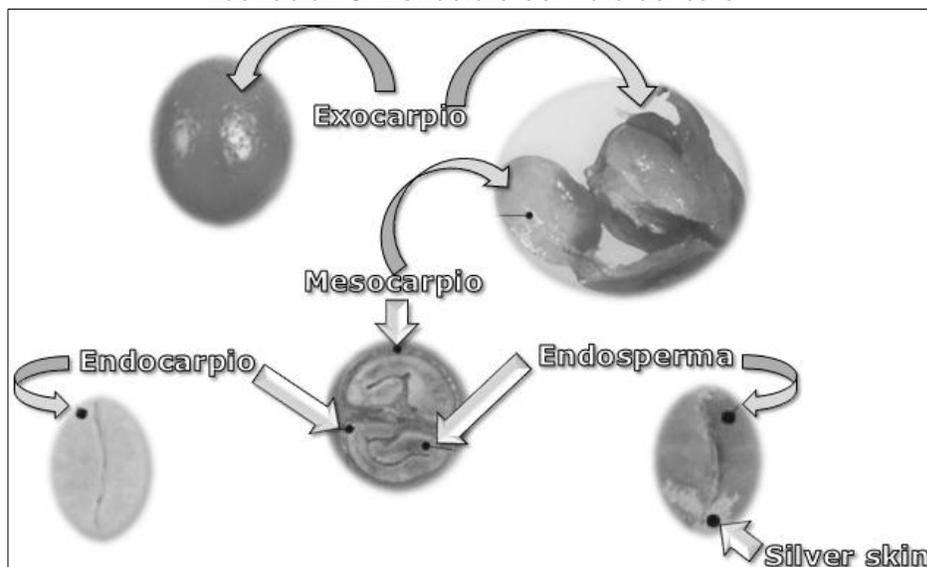


*El color de la pulpa puede ser verde, amarillo, rojo, violeta o negro; y depende de la variedad y del estado de madurez del fruto.

Fuente: Suárez (2012)

El año cafetero 2016/2017 finalizó con una producción mundial de 155,8 millones de sacos (FNC, 2017), un saco contiene 70 Kg y una finca que produce aproximadamente 1000 arrobas de café pergamino genera 25 toneladas de pulpa fresca (Cenicafé, 2005). Produciendo, al mismo tiempo, unas 93,829 toneladas de pulpa al año, del despulpado del café. Los componentes y estructura del fruto del café pueden visualizarse en las ilustraciones 7 y 8 respectivamente:

Ilustración 8. Estructura del fruto del café



Fuente: Federación de Cafeteros (2018)

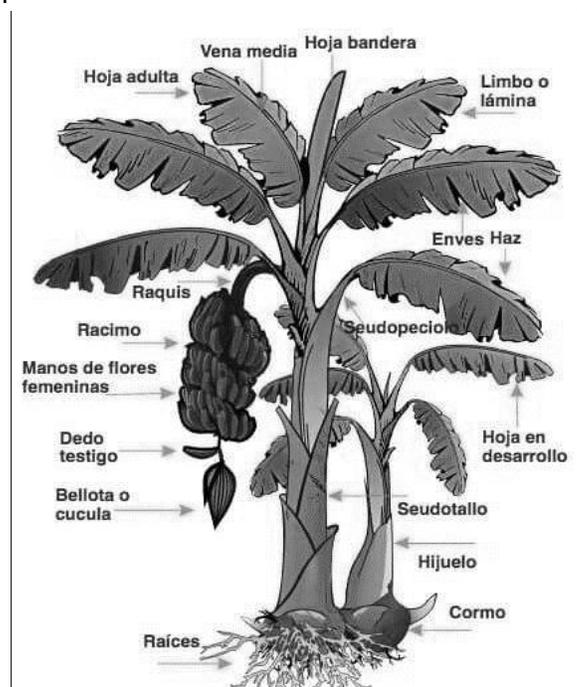
Por último, con relación a la valorización de los subproductos del café Rodríguez y Zambrano (2010) exponen los siguientes aspectos:

1. Pulpa de café: es el residuo obtenido del procesamiento o despulpado del fruto de café, equivalente al 43,58% del fruto fresco. Se utiliza como combustible directo, producción de biogás y bioetanol.
2. Mucílago de café: este otro subproducto se genera del desmucilaginado del café, llegando a representar el 14,85% del peso del fruto fresco. Entre los usos que tiene se encuentran la producción de biogás, bioetanol y etanol.
3. Cisco de café: este otro subproducto con buenas propiedades combustibles, representa el 4,2% del fruto fresco del café.
4. Borra de café: hace referencia a la fracción insoluble del grano del café tostado, lo cual representa el 10% del peso del fruto fresco. El uso que se le da al mismo está en la producción de biogás, bioetanol, biodiesel y combustible directo.
5. Tallos de café: este subproducto que se obtiene de la actividad del zoqueo, es utilizado por los caficultores para el secado del grano del café y la preparación de alimentos (combustible), así como en la producción de bioetanol.
6. Ripios y café deteriorado: este último subproducto, hace referencia a los residuos obtenidos de la actividad de trilla, los cuales están constituidos por frutos pequeños, granos de café y almendras imperfectas. Los usos que tienen los mismos son la producción de biodiesel y utilización como combustible directo.

2.3.2. Plátano: “El plátano se originó en Asia Meridional y se conoce en el mediterráneo desde el año 650 cuando la especie llegó a las islas canarias en el siglo XV; desde allí fue llevado a América en el año 1516” (Hernández y Vit, 2009, p. 11)

Así mismo, el plátano (ver Ilustración 9) es una fruta tropical altamente consumida en países de África, Latinoamérica y el Caribe; Colombia es el segundo productor mundial (Granda *et al.*, 2005). En el departamento de Caldas (Colombia), una de las variedades más cultivadas es el plátano Dominico-Hartón (Mussa AAB Simonds), el cual se caracteriza por ser un arbusto perenne de 2 m a 8 m de altura, está compuesto por unseudotallo mide de 2 m a 5 m, hojas grandes (1,5 m a 4 m de longitud y 0,9 m de ancho), produce entre seis y ocho racimos, su recolección se realiza entre los 70 y 100 días después de la floración, cuando estén completamente desarrollados; es decir, en estado verde, con frutos llenos, redondeados y sin filos. Ahora bien, cerca del 95% de los residuos que se generan por la cosecha del plátano no son aprovechados eficientemente

Ilustración 9. Morfología de una planta de plátano



Fuente: González (2017)

por el cultivador, puesto que los mismos provienen delseudotallo, bellotas, raquis, entre otros. En este sentido, Mazzco *et al.* (2010, citado en Ramírez y Enríquez, 2014) expone que “el 79% delseudotallo de plátano permanece en campo, el 6% es depositado como residuo y sólo el 15% se usa para alimentación animal o abono” y para etanol de segunda generación (Guarnizo-Franco, 2012); de igual forma, cabe añadir que para el 2016 la producción total de plátano en Colombia fue 911670 toneladas (DANE, 2017).

Ilustración 10. Planta de maíz



Fuente: Florilegius (2015)

2.3.3. Maíz: el maíz (*Zea mays L.*) es uno de los granos alimenticios más antiguos que se conocen, en Colombia ha sido cultivado desde antes de la llegada de los españoles y considerado como uno de los alimentos básicos. Colombia es uno de los países que tienen mayor diversidad de maíces nativos y criollos, presentes en las diferentes regiones y agrosistemas del país, asociados a las diversas expresiones culturales y socioeconómicas de las comunidades indígenas, agrocolombianas y campesinas (Fundación SWISSAID, 2013).

En Colombia se producen dos tipos de maíz, el blanco que se usa más para consumo humano y el amarillo (Ilustración 10), el cual es destinado, generalmente, para el consumo animal. Además, el maíz sembrado en zona cafetera se caracteriza por ser de grano cristalino, de buena prolificidad y excelente potencial de rendimiento, mide aproximadamente 201 cm,

florece después de 64-68 días; después de la recolección de la mazorca y dependiendo del uso que se le vaya a dar, se desgrana y genera residuos de tusas, los cuales representan entre un 14%-15% de la mazorca (Semillas Valle S.A., 2015). “De acuerdo con cifras de Fenalce, en 2017 se produjeron 1,7 millones de toneladas de maíz blanco y amarillo” (Vega, 2018). Las variedades encontradas de maíces en la región se encuentran: Pira, Pollo, Montaña y Sabanero (Fundación SWISSAID, 2013). La tusa es un residuo industrial que se usa como forraje para ganado, como combustible y como abono orgánico; está constituida por material polimérico, principalmente celulosa y hemicelulosa.

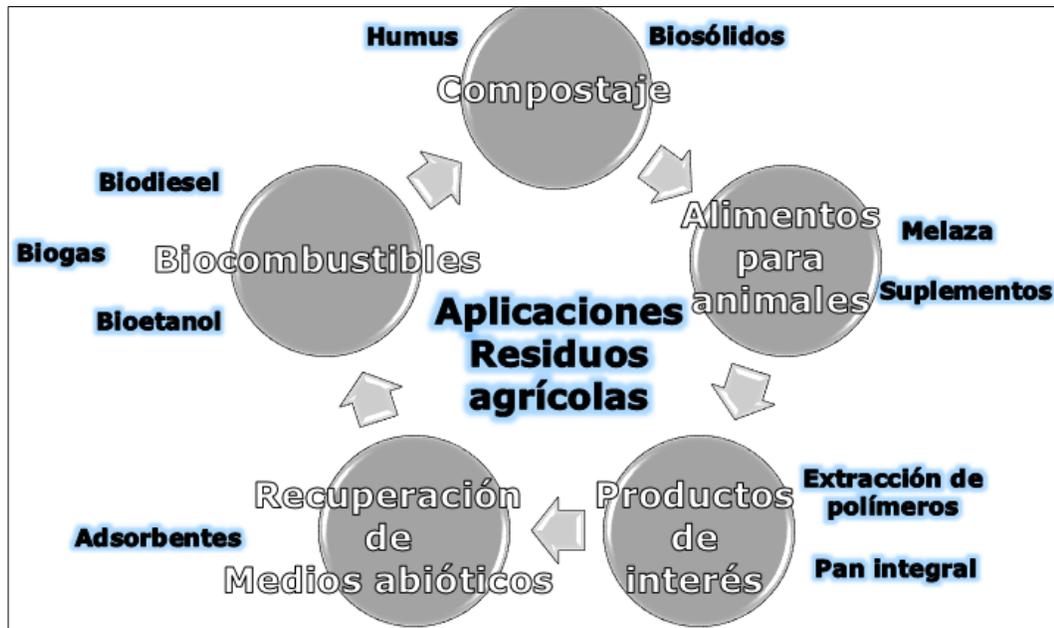
2.4. Residuos agrícolas

En cualquier proceso de producción se generan residuos o subproductos, estos no son de utilidad para la cadena de producción como materia prima; por su parte, el sector agroindustrial también genera residuos, los cuales son definidos de esta manera, según Salva (2012, citado en Vargas-Corredor y Pérez-Pérez, 2018) como:

“Materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social” (p.2).

En este sentido, algunos usos de estos residuos se exponen en la Ilustración 11:

Ilustración 11. Aplicaciones de los residuos agrícolas



Fuente: Elaboración propia

La mayoría de los residuos agroindustriales son sólidos y de carácter orgánico, la mayoría de su biomasa está compuesta de contenido lignocelulósico como celulosa y hemicelulosa; igualmente, se caracterizan por degradarse lentamente y al no tener un proceso de aprovechamiento o disposición final, pueden generar impactos ambientales en el lugar donde los depositen (suelo, agua), como la generación de olores en mantos acuíferos (gases como H_2S y CH_4), contaminación atmosférica (emisiones de GEI), lixiviados, entre otras problemáticas (Vargas-Corredor y Pérez-Pérez, 2018). Estos residuos se pueden aprovechar de muchas maneras, entre ellas bioenergéticos, en procesos de compostaje, producción de alimentos para animales, elaboración de productos de interés y recuperación de medios abióticos contaminados (Vargas-Corredor y Pérez-Pérez, 2018).

2.5. Materiales lignocelulósicos

La pared celular de las plantas está compuesta por material lignocelulósico, el cual químicamente está compuesto de lignina, celulosa y hemicelulosa (ver Ilustración 12); los materiales lignocelulósicos son aquellos que provienen principalmente de biomásas residuales resultantes de procesos agrícolas (cascarilla de arroz, pulpa de café, bagazo de caña de azúcar y muchos más), se caracterizan por ser renovables en comparación a materia prima de origen fósil (Álvarez *et al.*, 2012).

Aplicaciones de los materiales lignocelulósicos como adsorbentes para remover metales pesados

Según Gisi *et al.* (2016), “la adsorción se define como un proceso de transferencia de masa que implica la acumulación de sustancias en la interfaz de dos fases” (p. 32). Los

componentes presentes en una adsorción son el adsorbato el cual es el compuesto que se adsorbe y el adsorbente que es la fase donde ocurre la adsorción (Leyva, 2007 citado en Moreno 2007). Según Valladares *et al.* (2016) las características que debe tener un buen adsorbente son: alta porosidad, gran superficie de contacto, presencia de sitios específicos de adsorción y que presenten un menor tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción. Los adsorbentes pueden ser clasificados en adsorbentes convencionales, que son aquellos materiales naturales o sintéticos a los que se le realiza un tratamiento para activarse como el carbono, la alúmina, arenas y zeolitas; que deben ser regenerados, teniendo un alto costo que limita su aplicación y que de esta forma, para países con escasos recursos sea imposible este tipo de tecnología (Valladares-Cisneros *et al.*, 2017).

Por otro lado, los adsorbentes no convencionales (verdes o bioadsorbentes no vivos) que surgen del aprovechamiento de los materiales de desecho provenientes de la industria alimentaria y agrícola, se emplean para remover metales pesados y colorantes en aguas; se caracterizan por ser tecnologías de bajo costo, facilidad, simplicidad, alta eficiencia y degradabilidad de los materiales naturales. Por ende, se convierten en un punto de especial interés en el tratamiento de aguas residuales industriales (Valladares-Cisneros *et al.*, 2017).

Por último, cabe mencionar que la bioadsorción es el proceso realizado por organismos vivos (algas, bacterias, hongos, levaduras) y no vivos (residuos agrícolas, carbón activado) en interacción del adsorbato con la superficie de la biomasa, es decir se enlazan y luego se bioacumulan por diferentes mecanismos (Tejada *et al.* 2015; Manuel *et al.*, 2016). El pionero en 1981 de esta técnica fue Volesky de McGill University (Montreal) (Tsezos y Volesky, 1981, citado en Velazquez-Fernandez, y Muñoz-Hernández, 2014).

2.5.1. Lignina

“Es el tercer biopolímero más abundante en la tierra, se encuentra en la lámina media de la pared celular y en las capas de la pared celular” (Yazán, 2013, p.5). Es un polifenol natural, no presenta secuencias repetidas y su tamaño no está definido (ver Ilustración 2, Anexo B), los grupos característicos de la lignina son cumaril (H), guaiacil (G) y siringil (S). La importancia de la lignina en la planta es brindar soporte estructural, impermeabilidad, resistencia contra ataque microbiano y estrés oxidativa (Cortés, 2013).

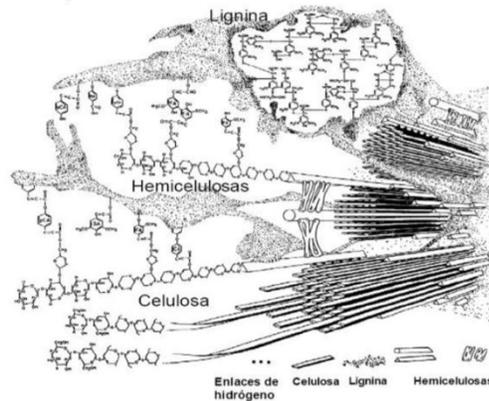
2.5.2. Celulosa

Es el biopolímero más abundante en la tierra, está compuesto por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glicosídico β -1,4, sus monómeros se unen débilmente a través de enlaces de hidrogeno (ver Ilustración 12, Anexo B) (Cortés, 2013).

2.5.3. Hemicelulosa

“Es una estructura compleja de carbohidratos que consiste en polímeros de diferentes azúcares como xilosa y arabinosa (pentosas), manosa, glucosa y galactosa (hexosas) y ácidos de azúcar. El componente principal es el xilano” (Anexo B) (Cortés, 2013, p. 40).

Ilustración 12. Estructura de la pared celular de las plantas



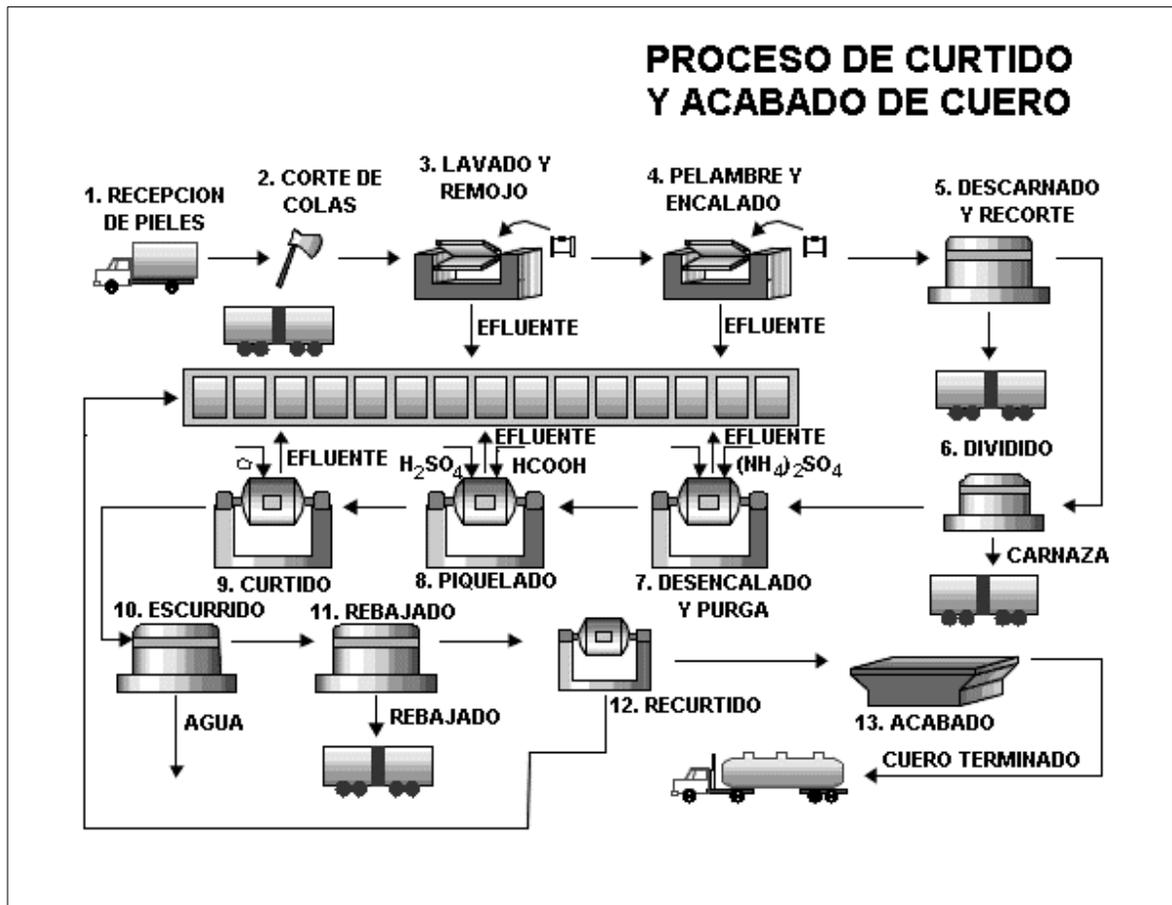
Fuente: Yazán (2013)

2.6. Curtiembres

De acuerdo con Cuesta *et al.* (2018), “el curtido es el proceso que permite la transformación de la piel en cuero, en esta se estabiliza el colágeno, usando agentes curtientes provenientes de vegetales o sales de cromo trivalente” (p. 142). Esta actividad es algo que se ha venido trabajando y haciendo desde tiempos prehistóricos; el sistema más antiguo que se conoce se basa en el uso de agentes químicos provenientes de material vegetal conocidos como taninos (ácido tánico), este se extraía de plantas donde se remojaba la piel de bovinos, ovinos o porcinos en fosas, para curtir la piel, lo cual podía tardar varios meses (Baker, 2014). Otros antecedentes históricos del consumo de cuero, se remonta en la época del imperio romano en Cartago, donde los ejércitos emplearon este tipo de prendas, luego los utilizaron en el imperio islámico ubicados en España y posteriormente, se extendió en toda Europa (Martínez y Romero, 2018).

A partir del siglo XIX, se implementó el uso de sales minerales como el sulfato de cromo para la producción de cuero más delgado y flexible, para la elaboración de bolsos, guantes, calzado, prendas de vestir y tapicería; es por esta metodología que, en la actualidad, el 85% de los cueros son curtidos (Martínez y Romero, 2018). Algunas fábricas son mecanizadas y utilizan muchos productos químicos, mientras que otras aun emplean mano de obra y sustancias curtientes naturales. La industria del cuero se encuentra a nivel mundial países como Brasil, Italia, Estados Unidos, Tailandia, entre otros. El país de Brasil junto a Argentina son los líderes de la exportación del cuero semielaborado en Latinoamérica, esta industria también está presente en Perú, Venezuela, Ecuador y Colombia, con la presencia de pequeñas y medianas empresas. En la ilustración 13 y tabla 4 aparecen las etapas del tratamiento de la piel en cuero en la industria de las curtiembres.

Ilustración 13. Etapas en el proceso de obtención del cuero en las curtiembres



Fuente: Izaquita *et al.* (2012)

En Colombia, las primeras curtiembres aparecieron en 1920 en Antioquia y en 1950 se establecieron las curtiembres de Villapinzón y Chocontá en Cundinamarca, luego algunos curtidores de esta zona se ubicaron en San Benito (Bogotá) (Suarez *et al.*, 2012).

Según diagnóstico ambiental del SENA (2004, citado en Carrillo y Muñoz, 2014), en el sector curtiembres de Colombia el 77% son microempresas, el 19% pequeñas empresas, el 3% medianas empresas, y el 1% grandes industrias. De igual manera, en Colombia existen curtiembres en los municipios de Nariño, Quindío, Risaralda, Cundinamarca, Antioquía, Atlántico, Valle del Cauca, Bogotá, Tolima, Bolívar, Santander y Huila; de acuerdo con Martínez y Romero (2018), “el departamento de Cundinamarca y Bogotá concentran el 80% del total de las curtiembres existentes en el país” (p.119).

Tabla 4. Etapas en el proceso de obtención del cuero en las curtiembres

Etapa	Operación unitaria	Procedimiento
Etapa 1. Ribera	Recepción de la materia prima	Se inspecciona visualmente las pieles.
	Pre- descarne	De manera mecánica se retiran los restos de músculo y grasas de la piel, remojada con sal.
	Remojo	Se elimina la sal, sangre, excrementos y suciedad en general.
	Pelambre y encalado	Se eliminan los pelos y la epidermis que recubre la piel.
	Desencarne	Se procede a separar la carne que aún está adherida a la piel.
	Dividido	Mediante una cuchilla, se separa la piel en dos capas (flor y carnaza).
Etapa 2. Curtido	Desencalado	Se remueve la cal, el sulfuro y demás insumos alcalinos, para neutralizar la piel y detener su hinchamiento.
	Purga enzimática	Se limpia la piel de restos de epidermis, pelo y grasa, con enzimas proteolíticas, pancreáticas y/o bacterianas.
	Piquelado	Con el uso de sal y ácidos fuertes, se llevan a las pieles al pH requerido para el curtido (entre 2.8 y 3.5).
	Curtido al cromo	La piel se transforma en un producto llamado <i>wet-blue</i> , haciendo reaccionar el colágeno de la piel con el agente curtierte.
	Escurrido	Retirar la humedad, estirar las partes arrugadas y mantener un espesor uniforme.
	Rebajado	Dar un calibre al <i>wet-blue</i> , utilizando una máquina provista de cuchillas que giran a gran velocidad.
Etapa 3. Acabado en húmedo	Recurtido	Dependiendo del uso final de <i>wet-blue</i> se le cambian características como resistencia y firmeza.
	Engrasado y teñido	Se engrasa el <i>wet-blue</i> para dar textura, llenura, suavidad y flexibilidad, además se le da color.
	Escurrido	Se elimina la humedad restante y las arrugas del lado de la flor mediante rodillos con felpa.
	Secado	Extraer humedad restante al <i>wet-blue</i> .
	Ablandado	Generar más suavidad.
	Esmerilado	Lijar para corregir defectos.
	Desempolvado	Eliminar de la superficie del <i>wet-blue</i> el polvo fino residual de la operación de esmerilado.
Etapa 4. Acabado en seco	Pigmentado	Pintar la superficie del cuero por diferentes métodos.
	Planchado	En una placa caliente que puede ser lisa o tener figuras, se prensa el cuero.
	Lacado	Lograr un terminado de calidad que protege al acabado
	Medido	Determinar el área del cuero
	Almacenado	Depositar el cuero terminado para su protección, uso y/o comercialización.

Fuente: Alcaldía Mayor de Bogotá D.C. (2012)

2.7. Producción más limpia (PML)

La producción más limpia es definida por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA, 2003) como “la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva e integrada a procesos, productos y servicios para incrementar la eficiencia en general, y reducir los riesgos para los seres humanos y el ambiente”. Además, puede ser aplicada en procesos, productos y servicios ofrecidos por las industrias, en los cuales se usan materias primas y energía, con la producción limpia se busca reducir la producción de materias primas tóxicas, los impactos negativos generados en el medio ambiente, y la conservación de materias primas (Sánchez y Ramírez, 2016).

2.8. Marco legal

El desarrollo sostenible implica un enfoque normativo sobre el planeta, en el sentido que recomienda una serie de objetivos a los que el mundo debería aspirar (Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS)). De tal forma, se mencionan algunas normas que constituyen el marco jurídico de la investigación en la tabla 5.

Tabla 5. Marco legal

ODS/Ley/Dec/Res	Descripción / Fundamento
ODS Objetivo 3. Salud y bienestar	3.9 Para 2030, reducir sustancialmente el número de muertes y enfermedades producidas por productos químicos peligrosos y la contaminación del aire, el agua y el suelo (ONU, 2015).
ODS Objetivo 6. Agua limpia y saneamiento	6.9 Para 2030, mejorar la calidad del agua mediante la reducción de la contaminación, la eliminación del vertimiento y la reducción al mínimo de la descarga de materiales y productos químicos peligrosos, la reducción a la mitad del porcentaje de aguas residuales sin tratar y un aumento sustancial del reciclado y la reutilización en condiciones de seguridad a nivel mundial. (ONU, 2015)
ODS Objetivo 8. Trabajo decente y crecimiento económico	8.8 Proteger los derechos laborales y promover un entorno de trabajo seguro y sin riesgos para todos los trabajadores, incluidos los trabajadores migrantes, en particular las mujeres migrantes y las personas con empleos precarios (ONU, 2015).
ODS Objetivo 12. Producción y consumo responsable	12.4 De aquí a 2020, lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos en la salud humana y el medio ambiente (ONU, 2015). 12.6 Alentar a las empresas, en especial las grandes empresas y las empresas transnacionales, a que adopten prácticas sostenibles e incorporen información sobre la sostenibilidad en su ciclo de presentación de informes (ONU, 2015).
Sentencia del río Bogotá: AP25000-23-27-000-200190479-01 de 2014	Esta decisión tiene por finalidad la recuperación de la cuenca hidrográfica del río Bogotá, a través de la gestión integral, combinando elementos ambientales, sociales, económicos e institucionales, para el mejoramiento continuo y sostenible de la calidad de vida de sus habitantes y de los ecosistemas (IDEAM, 2014)

Esquema de saneamiento de la cuenca alta	La CAR debe terminar con el programa de PTAR, además de desarrollar programas efectivos de control de vertimientos industriales, en especial, con las curtiembres del área de Chocontá y Chocontá (Monroy, 2018, p. 54).
Res 631-2015	La presente resolución establece los parámetros y los valores límites máximos permisibles que deberán cumplir quienes realizan vertimientos puntuales a los cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), 2015, p. 2).
Decreto 1076 de 2015	El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible es el rector de la gestión del ambiente y de los recursos naturales renovables, encargado de orientar y regular el ordenamiento ambiental del territorio y de definir las políticas y regulaciones a las que se sujetarán la recuperación, conservación, protección, ordenamiento, manejo, uso y aprovechamiento sostenible de los recursos naturales renovables y del ambiente de la Nación, a fin de asegurar el desarrollo sostenible, sin perjuicio de las funciones asignadas a otros sectores. (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), 2015, p. 1)
Decreto 1287 del 10 de julio de 2014	Por el cual se establecen los criterios para el uso de los biosólidos generados en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en Colombia.
Res 1207-2014	La presente resolución tiene por objeto establecer las disposiciones relacionadas con el uso del agua residual tratada y no aplica para su empleo como fertilizante o acondicionador de suelos. (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), 2014, p. 1,2).
Decreto 2667 de 2012	Por el cual se reglamenta la tasa retributiva por la utilización directa e indirecta del agua como receptor de los vertimientos puntuales (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS), 2012, p. 2).
Decreto 4728 de 2010	Los generadores de vertimientos que no tengan permiso de vertimiento y que estén cumpliendo con el Decreto 1594 de 1984, deberán efectuar la legalización de este, sin perjuicio de las sanciones a las que haya lugar (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2010, p.1).
Decreto 4741 de 2005	Se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral, tiene por objeto prevenir la generación de residuos o desechos peligrosos, así como regular el manejo de los residuos o desechos generados, con el fin de proteger la salud humana y el ambiente. (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005, p.1)
Decreto 3440 de 2004	Las Autoridades Ambientales Competentes cobrarán la tasa retributiva por los vertimientos puntuales realizados a los cuerpos de agua en el área de su jurisdicción, de acuerdo a los Planes de Ordenamiento del Recurso establecidos en el Decreto 1594 de 1984 o en aquellas normas que lo modifiquen o sustituyan. (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2004, p.1)
Ley 373-1997	Programa para el uso eficiente y ahorro del agua; todo plan ambiental regional y municipal debe incorporar obligatoriamente un programa para el uso eficiente y ahorro del agua. (Congreso de Colombia, 1997, p.1)
Decreto 50 de 2018	Por el cual se modifica de forma parcial el Decreto 1076 de 2015, “Decreto único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible” en relación con los Consejos Ambientales Regionales de

las Macrocuencas (CARMAC), el Ordenamiento del Recurso Hídrico y Vertimientos, con el fin de dar cumplimiento con los objetivos ambientales planteados en el Plan Nacional de Desarrollo 2014-2018 (MADS, 2018, p.1)

Fuente: Elaboración propia

III. Diseño metodológico

3.1. Tipo de investigación

Esta investigación se caracteriza por ser de tipo mixta, debido a que se encuentran relacionados datos a nivel cuantitativo y cualitativo. Por lo tanto, los datos cuantitativos correspondieron a los resultados hallados en la implementación de diseños experimentales como los porcentajes de remoción de metales pesados con cada bioadsorbente y a la evaluación de impacto ambiental; mientras que a nivel cualitativo se llevó a cabo la valoración socioeconómica de la propuesta de implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) en la remoción de cromo en aguas residuales de curtiembres.

3.2. Unidad de trabajo y unidad de análisis

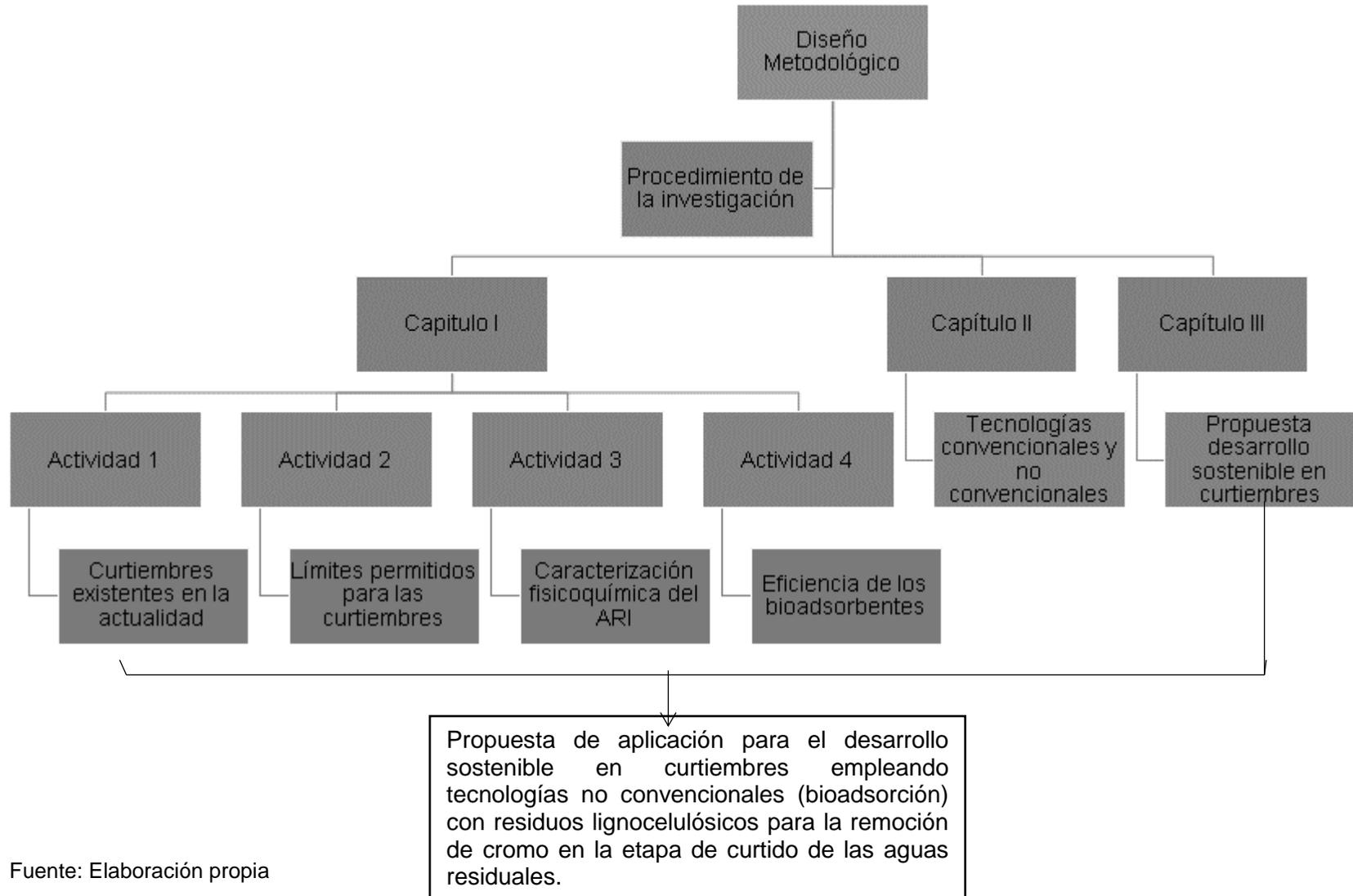
La unidad de trabajo estuvo centrada en la selección de tres residuos agrícolas lignocelulósicos recolectados, mediante muestreo compuesto (PC, SP y TM) en fincas cafeteras aledañas al municipio de Manizales-Caldas (Colombia). Estos residuos fueron seleccionados dado que además de ser residuos agrícolas con mayor producción en la zona central de Colombia y al ser utilizados como abono orgánico, materia prima para elaboración de suplementos de alimentos para ganado y para el cultivo de hongos comestibles (Cenicafé, 2005) se pretendía identificar y determinar otra aplicabilidad a nivel industrial para la remoción de metales pesados provenientes de aguas residuales industriales, con el propósito de minimizar el impacto ambiental generado por industrias.

En otra instancia, la unidad de análisis se enmarcó en la recolección de muestras puntuales de aguas residuales industriales provenientes de las industrias de curtiembres, específicamente de la etapa de curtido, de una microempresa de Villapinzón y otra de San Benito, localizada en Bogotá D.C.; la selección de estas se debió a que son industrias que desean implementar este tipo de tecnologías no convencionales en el tratamiento de sus aguas, con el fin de cumplir con los límites máximos permisibles para cromo total reportados en la Resolución 631 de 2015 y dar cumplimiento a la sentencia del río Bogotá emitida el 28 de marzo de 2014 por el Consejo de Estado.

3.3. Procedimiento de la investigación

El desarrollo de la investigación se planteó en tres capítulos, los cuales se formularon para dar cumplimiento a los objetivos (ver Ilustración 14).

Ilustración 14. Flujo de la investigación



Fuente: Elaboración propia

3.3.1 Evaluar las características fisicoquímicas de los estudios de caso del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito (Bogotá)

Para este primer objetivo se desarrollaron tres actividades:

- Identificar el número de curtiembres existentes en la actualidad a nivel internacional, latinoamericano, Colombia, Cundinamarca, Bogotá, de modo que se establezca cuántos de estas últimas presentan un sistema de tratamiento de aguas residuales (STAR) que cumplan con la normatividad ambiental.
- Realizar una recopilación a nivel internacional acerca de los límites máximos permitidos para diferentes contaminantes en el sector de curtiembres y adicionalmente, establecer en el proceso productivo de este sector un balance de masa en función al volumen de agua empleado, en cada una de las etapas (ribera, curtido y acabado), teniendo en cuenta la cantidad de pieles procesadas.
- Llevar a cabo la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales de curtiembre empleando métodos normalizados APHA-AWWA-WPCF (1992) para el análisis de aguas potables y residuales (ver Tabla 6) (Es importante aclarar que el muestreo realizado fue de tipo puntual en las dos industrias de curtiembres *Villapinzón* y *San Benito*, debido a que estas pequeñas empresas solo realizaban un proceso mensual y no continuo. A su vez, no fue posible realizar otros muestreos comparativos, dado que durante la realización de la presente investigación se procedió a la ejecución de la sentencia del río Bogotá emitida el 28 de marzo de 2014 por el Consejo de Estado, en la cual se prohibió la actividad de las curtiembres en las zonas de muestreo (ver numeral 4.63 de la sentencia)).

De igual forma, es preciso indicar que se optó por estas industrias, puesto que presentan una alta carga contaminante por Cr (III y/o VI) en sus aguas residuales, generando un impacto negativo al ecosistema.

Tabla 6. Métodos empleados en la caracterización fisicoquímica del agua residual

Determinación	pH	Conductividad Eléctrica	DQO	Metales pesados (Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI), Pb (II))
Método	Electrométrico 4500-H+B Potenciómetro Hanna HI 2211	21510.B Conductímetro Lovibond	Colorimétrico de reflujo cerrado 5220 D Método espectrofotométrico : modelo del equipo Shimadzu.	Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) Método espectrofotométrico o de absorción atómica Varian.
Equipo				

3.3.2. Caracterizar y seleccionar el bioadsorbente (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) más eficiente en la remoción de manganeso, zinc, cromo y plomo en aguas residuales sintéticas y reales de la etapa de curtido de las curtiembres.

Para este objetivo se realizaron cuatro actividades:

- a. Seleccionar qué bioadsorbentes (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) o mezclas entre estos son los que presentan una mayor remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en ensayos con aguas residuales sintéticas. En esta actividad se desarrollaron las siguientes etapas:

a.1. Selección de fincas

La selección de fincas en Caldas (Colombia) se hizo teniendo en cuenta el tipo de residuo agrícola (PC, SP y TM) que se producía en cada una de estas y donde, a su vez, esos residuos no tuvieran ninguna aplicabilidad industrial. Cabe resaltar que el cultivo de plátano, se coloca intercalado con las plantaciones de café, mientras que el cultivo de maíz se caracteriza por ser transitorio, dado que solo lo realizan algunas fincas después del proceso de zoqueo del café.

a.2. Muestreo de residuos agrícolas

La selección de las muestras frescas (PC, SP y TM) se hicieron en zigzag (Duarte *et al.*, 2011, p.145) y se recolectaron de varios sitios de las fincas. Cabe aclarar que de la PC y de la TM se recolectaron 10,0 Kg y del SP 30,0 Kg, de los cuales, para este último se hicieron cortes transversales para obtener un espesor de 3,0 cm. Posteriormente, la PC y el SP fueron secados en un secador solar parabólico en un período de tiempo de 7 a 15 días realizándose directamente en las fincas correspondientes. Con relación a la TM, a diferencia de los dos residuos mencionados, esta solo se obtuvo después del proceso de desgranado; una vez parcialmente deshidratadas las muestras con una masa aproximada de 2,0 Kg, se dispusieron en bolsas plásticas de sello pack debidamente rotuladas, para facilitar el traslado de las mismas al laboratorio de Química de la Pontificia Universidad Javeriana.

Por último, es importante especificar que el muestreo y el secado de estos residuos se realizaron en las condiciones agroindustriales tradicionales, dado que lo que se busca con la investigación es que para futuras investigaciones en la misma línea, presenten una repetibilidad de resultados y que tenga una aplicación al desarrollo sostenible en función a costos y a la valorización de los materiales lignocelulósicos; dado que, si se utiliza otra tecnología de secado rápido para estos residuos se incrementaría su valor económico.

a.3. Secado y tamaño de partícula de residuos agrícolas

Las muestras parcialmente deshidratadas se colocaron en la estufa a una temperatura de 60°C, hasta obtener una masa constante. Terminado este tiempo, se llevaron a un molino para obtener un tamaño de partícula de 180 µm (Acosta *et al.*, 2012).

a.4. Determinación de análisis bromatológico en residuos agrícolas

El análisis bromatológico para cada residuo agrícola consistió en realizar la determinación de humedad AOAC 7.003/84 930,15/90 adaptado, determinación de cenizas AOAC 7.009/84 942.05/90 adaptado, determinación de extracto etéreo AOAC 7.060/84 920.39/90 adaptado, determinación de fibra cruda AOAC 7.066/84 962.09/90 adaptado, determinación de proteína total método Kjeldahl adaptado Griffin 1955 (ver Anexo A, procedimientos 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, respectivamente).

a.5. Cuantificación de lignina y celulosa en residuos agrícolas

La cuantificación de lignina se realizó por el método ANSI/ASTM D 1106-56 y celulosa por el método ANSI/ASTM D 1103-60 (ver Anexo A, procedimientos 2.1 y 2.2, respectivamente).

a.6. Obtención del espectro Infrarrojo (IR) para cada residuo agrícola (pulpa de café, seudotallo de plátano, tusa de maíz)

El espectro IR para cada residuo agrícola antes de la remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Cr (VI), Pb (II)), se llevó a cabo empleando un equipo IR AFFINITY-1S marca Shimadzu con la técnica ATR de Reflejo Total Atenuado. Adicional a ello, se realizaron los espectros IR después de la remoción de metales pesados (Mn (II), Cr (VI) y Pb (II)) con un equipo FT-IR Alpha-P, empleando solo pulpa de café (bioadsorbente de mayor eficiencia).

a.7. Determinación experimental de pH óptimo con aguas residuales sintéticas (Mn (II), Zn (II), Cr (VI), Pb (II)) empleando cada residuo agrícola (PC, SP, TM)

Para esta determinación se llevó a cabo los procedimientos descritos en el anexo A numerales 3.1 (curva de calibración de Mn (II)), 3.2 (curva de calibración de Zn (II)), 3.3 (curva de calibración de Cr), 3.4 (curva de calibración de Pb (II)) y 3.5 (pH óptimo), en aguas residuales sintéticas, porque son aguas que se preparan a una concentración específica del contaminante y no tienen interferencia de matriz; con los registros obtenidos, a partir de estas aguas, son los que se utilizan para aplicar en aguas reales (ARI). Cabe indicar, que para la selección de las variables óptimas de remoción para cada uno de los metales pesados mencionados con los residuos agrícolas, como el tamaño de partícula se escogió de acuerdo a lo expuesto por Shafiq *et al.* (2018); con respecto a las variables de concentración del metal, tiempo de contacto y agitación fueron seleccionadas teniendo en cuenta los resultados recopilados en los referentes citados por Ahalya *et al.* (2010), Ahmed (2013) y Anastopoulos *et al.* (2016) (ver numeral 4.2.1.6 de la sección IV de *Resultados y discusión*).

Igualmente, es preciso mencionar que el rango de pH a trabajar para cada metal dependió de la caracterización fisicoquímica realizada en las muestras de agua residual industrial, proveniente de los estudios de caso del sector curtiembres de San Benito y Villapinzón. También es necesario indicar que se llevaron a cabo dos acciones de mejora para la remoción de Mn (II), realizando las siguientes modificaciones: la primera consistió en aumentar la masa del bioadsorbente, manteniendo constante las variables de temperatura, agitación, pH óptimo y tamaño de partícula. La segunda modificación consistió en aumentar el tiempo de contacto, temperatura, agitación, pH óptimo y tamaño de partícula

permanecieron constantes; cabe añadir que estas acciones de mejora solo se realizaron con el Mn (II) para definir las masas del bioadsorbente que se deberían emplear para los demás metales con cada bioadsorbente.

a.8. Determinación del punto de carga cero pH_{pcc} y concentración de sitios activos en la pulpa de café (bioadsorbente de mayor eficiencia en la remoción de metales pesados) en aguas residuales sintéticas: se empleó el método de titulación de masas reportado por Rodríguez *et al.* (2010) (Anexo A, numeral 3.6) y el método de Boehm propuesto por Boehm (1994, citado en Segovia *et al.*, 2018) (Ver Anexo A, numeral 3.7).

a.9. Determinación de cinéticas e isothermas de adsorción con pulpa de café (bioadsorbente de mayor eficiencia en la remoción de metales pesados) en aguas residuales sintéticas: la determinación de las cinéticas e isothermas de adsorción se realizó empleando los procedimientos del anexo A, numerales 3.8 y 3.9, respectivamente.

a.10. Mezclas de bioadsorbentes (PC y SP) para la remoción de cromo en aguas residuales sintéticas: para la remoción de cromo (VI) se emplearon mezclas (PC y SP) entre los bioadsorbentes de mayor eficiencia el procedimiento descrito en el anexo A del numeral 3.10. Esta propuesta se incluyó en el numeral 1.5.4.4 como novedad e importancia de la investigación.

a.11 Desorción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) de la pulpa de café: Para la desorción de metales pesados presentes en la pulpa de café se utilizó el procedimiento descrito en el anexo A del numeral 3.1. (Acosta *et al.*, 2012). Cabe aclarar que este procedimiento solo fue realizado con este residuo, dado que es el que presentó una mayor eficiencia de remoción para los metales pesados analizados.

Una vez caracterizados los residuos agrícolas (PC, SP, y TM) y al ser evaluados en aguas residuales sintéticas (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)), las actividades que se mencionan a continuación de los incisos b-d se realizaron en aguas reales procedente de la etapa de curtido de las curtiembres, para dar cumplimiento con el objetivo 2.

- b. Realizar una revisión bibliográfica de las tecnologías (convencionales y no convencionales) desde 1991 hasta 2018, empleadas en el sector de curtiembres para la remoción de Cr (III y VI).
- c. Emplear las técnicas de coagulación-floculación y precipitación química como tecnologías convencionales para la remoción de los diferentes metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en aguas residuales sintéticas. Para ello, se empleó el procedimiento indicado en la NTC 3903, método de jarras que se utilizó en la técnica de coagulación-floculación empleando distintos coagulantes a diferentes concentraciones, sales de aluminio como alumbre tipo A y B, PAC y sales de hierro: cloruro férrico (ver Anexo A, numeral 3.12), para hallar la dosis óptima del coagulante. Además, se emplearon estas sustancias, debido a que son las más usadas dentro de los STAR.

Entre tanto, para la técnica de precipitación química se emplearon hidróxido de sodio y cloruro de bario, este último solo para ensayos con Cr (VI), según Juárez *et al.* (2017) (ver Anexo A, numeral 3.13). Con la realización de los procedimientos anteriores se determinó

la dosis óptima del coagulante o del agente de precipitación por cada metal y al mismo tiempo, con estos resultados se obtuvo el cálculo respectivo de los costos para este tipo de tecnologías.

- d. Emplear la tecnología no convencional, con el uso del bioadsorbente (pulpa de café) que presente mayor eficiencia en la remoción de metales pesados, especialmente cromo y un híbrido entre la tecnología no convencional y convencional (bioadsorción-precipitación química). Para esta actividad, se hizo uso de aguas reales (aguas residuales industriales de la etapa de curtido del sector de curtiembres) (ver Anexo A, numeral 3.14). Lo anterior se hizo bajo el propósito de realizar un comparativo entre las dos tecnologías para evidenciar cuál de estas presentaba una mayor eficiencia y menor costo en el tratamiento.

3.3.3. Establecer aspectos de aplicación del desarrollo sostenible en la etapa de curtido de la industria de curtiembres con la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción)

Para realizar este objetivo, la actividad planteada fue la evaluación del impacto ambiental en la etapa de operación del STAR empleando el método cuantitativo de Garmendia *et al.* (2005) y la aplicación de una valoración cualitativa de tipo socioeconómico, según Rodríguez (2009). Esto se realizó con el fin de identificar si la tecnología de bioadsorción es apropiada tanto ambiental, social y económicamente para la etapa de curtido del sector de las curtiembres.

IV. Resultados y discusión

A continuación, se ilustran los resultados de la investigación con base en cada una de las etapas de los objetivos planteados:

4.1. Evaluar las características fisicoquímicas de los estudios de caso del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de Villapinzón y San Benito (Bogotá)

4.1.1. Identificar el número de curtiembres existentes en la actualidad a nivel internacional, latinoamericano y en Colombia

Para esta actividad se recopiló la información expuesta en la tabla 7:

Tabla 7. Curtiembres a nivel mundial

Continente	País	Número de curtiembres	Total	Fuente
América	Argentina-Buenos aires	63	829	Latorre (2014)
	Perú	92		Córdova <i>et al.</i> (2014)
	Ecuador	90		Suárez y Balarezo (2012)
	Colombia	584		Martínez y Romero (2018)
Asia	India – Hazaribagh	243	2797	Latorre (2014)
	India-Tamil Nadu	758		Italian Trade Commission (2010)
	India-West Bengal	666		
	India-Uttar Pradesh	290		
	India-Haryana & Punjab	171		
	India-New Delhi	155		
	India-Andhra Pradesh	138		
	India-Karnataka	88		
	India-Maharashtra	68		
	Bangladesh	220		
África	Ethiopia	33	104	Confindustria Marche (2015)
	Bostwana	1		International Trade Centre (2016)
	Burkina Faso	1		
	Cameroon	3		
	Côte d'Ivoire	2		
	Eritrea	5		
	Ghana	8		
	Kenya	18		
	Rwanda	1		

	Senegal	12		
	Uganda	5		
	Simbabwe	15		
Europa	Continente europeo	1783	1783	Eurostat Entrepreneurial Associations (2011)
Total			5513	

Fuente: Elaboración propia

Como se evidencia en la tabla 7, Colombia es el país que presenta un mayor número de curtiembres a nivel latinoamericano, la India lidera en el continente asiático, Etiopía en África e Italia con 300 curtiembres y Rusia con 21 curtiembres de las 1783 existentes del continente europeo (Latorre, 2014). Lo anterior se relaciona con registros de contaminación de fuentes hídricas en varios países por esta actividad industrial, cuando no se realiza ningún tratamiento o tratamientos deficientes a las aguas residuales. Entre estos se pueden mencionar: río Ganga (curtiembres de Kanpuren y Tamil Nadu en India), río Danubio (Europa Central y Oriental), río Haiha en China, Peshawar y Kasur en Pakistán, Turquía y Albania (Suárez, 2012).

Por consiguiente, en la tabla 8 se presentan las curtiembres existentes en diferentes ciudades de Colombia y en la tabla 9, las curtiembres ubicadas en San Benito (Bogotá) que presentan un STAR.

Tabla 8. Curtiembres en Colombia

Nivel	Lugar	Número de curtiembres	Total	Fuente
Nacional	Cundinamarca (Villapinzón, Chocontá y Cogua)	133*	584	CAR (2015, citado en Martínez y Romero, 2018); Sánchez, (2016)
	Antioquia	7		
	Bogotá	350		
	Valle del Cauca	22		
	Atlántico	2		
	Nariño	64		
	Quindío	27		
	Bolívar	1		
	Risaralda	1		

*(23 cerradas y 110 abiertas) 74 curtiembres en Villapinzón y 36 en Chocontá; de las 110 empresas, 78 son microempresas, 30 son pequeñas, dos medianas. El 97,28% realizan proceso en forma empírica y artesanal, 21 empresas tienen permiso de vertimientos y 89 empresas no lo tienen.

Tabla 9. Estudio de caso curtiembres en San Benito (Bogotá) que presentan sistemas de tratamiento de aguas residuales

Nombre de la Empresa	Etapas Planta de Tratamiento de Aguas Residuales	Otras buenas prácticas
Pieles de Marca S.A.S.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tanque homogeneizador 2. Sedimentador 3. Clarificador 4. Amortiguador 5. Oxidador 6. Filtro carbón 7. Lodos 	<p>Cambio de tenso activos a humectantes; de engrasantes y re curtientes libres o con bajo contenido de fenoles.</p> <p>-Desencalados sin uso de sulfato, bisulfitos, y cloruro de amonio.</p> <p>-Curtición con alto agotamiento de cromo.</p> <p>-Reemplazo del cloruro de sodio en el proceso de Piquelado.</p> <p>- Recirculación en los baños.</p> <p>-utilización de polímero catiónico, disposición final de residuos peligrosos con un gestor autorizado tecniansa</p>
Napas Luigi	<ol style="list-style-type: none"> 1. Preliminar 2. Tratamiento primario: Oxidación de Sulfuros y Precipitación de Cromo. 3. Aireación extendida 4. Filtro de Carbón 5. Vertimiento Final 	<p>Curtido sin uso de sal y alto agotamiento de cromo.</p> <p>Separación de redes hidráulicas.</p>
ProCpieles LTDA.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Trampa de grasas. 2. Tamiz. 3. Coagulación, floculación y sedimentación. 4. Filtros de Arena. 5. Ozonificación y Oxidación química. 6. Filtro de carbón activado. 	<p>Manejo de residuos sólidos.</p> <p>Manejo de lodos: deshidratación y compresión.</p>
Geca Tannery S.A.S.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Preliminar: Filtro para el pelo, Rejillas, Filtro/Tamiz rotativo y Homogeneizador. 2. Primario: Oxidación catalítica, Coagulación, floculación, Sedimentación de lodos. 3. Secundario: Biológico remoción de DBO soluble, Lodos activado, Inyección de oxígeno difusores y soplador. 	<p>Desencale sin amonio.</p> <p>Purga no hay cambios de pH.</p>

Fuente: Elaboración propia de acuerdo a los planteamientos expuestos por ACIAM (2017)

De acuerdo con lo expuesto en la tabla 8, las curtiembres que más prevalecen en Colombia se ubican en Cundinamarca aportando el 78,77% de la totalidad de este sector. Aunque es preciso aclarar que según registros CAR (2015, citado en Martínez y Romero, 2018), anteriormente existían en Cundinamarca 190 curtiembres ubicadas en Villapinzón y Chocontá que representaban el 28,61% y según registros de Sánchez (2016), ahora solo se registran 133 curtiembres, pero de estas 110 representan el 18,84% que están abiertas, es decir, esta actividad industrial se ha reducido en un 9,77% en la zona norte de Cundinamarca. Tal situación se presenta como consecuencia de las medidas adoptadas en

la sentencia al río Bogotá emitida por el Consejo de Estado el 28 de marzo de 2014. De este modo, la gobernación de Cundinamarca, las alcaldías de Villapinzón, Chocontá, Bogotá y las entidades ambientales (CAR) han ejercido más vigilancia y control en las zonas donde se desarrollan actividades relacionadas al curtido de pieles, lo cual busca que las empresas minimicen los vertimientos de las aguas residuales industriales que se vierten al río Bogotá y al río Tunjuelito.

En ese mismo sentido, el Tribunal administrativo el 27 de agosto de 2018 expidió el Incidente N. 22 de las órdenes 4.63 y 4.64 y 4.70, el cual resolvió lo siguiente en el artículo 5: *“Como medida cautelar posterior a la sentencia DECRETESE la inmediata cesación de la actividad de curtiembre de cueros en la totalidad de las empresas que la desarrollan en los municipios de Villapinzón y Chocontá, hasta tanto no se dé cumplimiento integral a las ordenes Nos. 4.63 y 4.64 y 4.70. Así mismo, prohíbese a las empresas curtir cueros en otros lugares como por ejemplo el Barrio San Benito de Bogotá”*. Posterior a ello, la Secretaría Distrital de Ambiente (SDA) expidió la Resolución 2964 del 21 de septiembre de 2018, realizando la imposición de 50 medidas preventivas a industrias que se dedicaban al procesamiento de pieles de animales, en el sector de San Benito, con dichas medidas de inspección vigilancia y control se busca minimizar los impactos ambientales causados por dichas actividades industriales.

De igual manera, con la implementación del programa de producción más limpia (PML) en el país desde 1997 y la reevaluación del mismo en el 2010 Sánchez (2016) se han observado cambios pequeños en los empresarios de este sector, como el empleo de materias primas menos tóxicas para los trabajadores y para el ambiente (disminución de sulfuros, cambio de agentes curtientes de sales de cromo por agentes curtientes naturales), reúso del agua en varias etapas (pelambre y curtido), uso de los subproductos (pelo y pedazos de carne), pretratamiento de las aguas residuales con el uso de mallas para la retención de pelos.

Incluso, aunque se han realizado cambios, es necesario seguir sensibilizando a los empresarios para que implementen (STAR) para reducir la contaminación por variaciones de pH, materia orgánica y cromo (metal pesado), empleando tecnologías de fácil adquisición, mantenimiento, de bajo costo y de alta eficiencia como la bioadsorción o híbridos (bioadsorción-precipitación química) para la remoción específicamente de metales pesados, tecnologías que en el país aún no se han implementado no solo en el sector de curtiembres, sino en industrias que generen vertimientos con este contaminante. Es preciso aclarar que, si bien la tecnología de adsorción ya se aplique a nivel internacional según Almario *et al.* (2014), los adsorbentes convencionales y no convencionales (naturales y modificados) puede variar y presentar diferentes niveles de eficiencia de acuerdo con las condiciones específicas para cada tipo de metal.

Ahora bien, esta tecnología no convencional de bioadsorción puede ser aplicada de manera independiente o en el lugar donde todos los vertimientos generados por diferentes industrias se centren en un solo punto, como el caso de los municipios Villapinzón y Chocontá, pues allí se proyecta la construcción del parque ecoeficiente industrial de las curtiembres (Sentencia río Bogotá numeral 4.63); y en Bogotá para los vertimientos de las curtiembres de San Benito, la Secretaría Distrital de Ambiente, desde el año de 2009, se encuentra realizando el diseño de un sistema de tratamiento de estas aguas residuales (CAR, 2009, citado en Ortiz y Carmona, 2015).

También es importante indicar que, de las 110 curtiembres existentes en Villapinzón y Chocontá, todas deben tener el permiso de vertimientos y no solo 21 que solo representan el 19,09%. Esta situación no solo se observa en estos municipios sino también con las curtiembres de San Benito (Bogotá), donde de las 62 curtiembres existentes solo cuatro (6,45%) presentan un sistema de tratamiento de aguas residuales (STAR) ACIAM (2017) (ver Tabla 9). Con lo anterior, nuevamente se resalta la importancia de implementar estas tecnologías (bioadsorción y/o bioadsorción-precipitación química) en la etapa de curtido del sector de curtiembres debido a su bajo costo, dado que no generan lodos, son de alta eficiencia, permitiendo de esta forma que los vertimientos cumplan con la normatividad ambiental vigente (Resolución 631 de 2015 MADS). Por otro lado, se ampliaría la posibilidad para que estas industrias sigan funcionando en el país, se vuelvan competitivas a nivel nacional e internacional y lo más importante, que se reduzcan significativamente los impactos negativos al ambiente.

Por último, es necesario resaltar, según Gisi (2016), que la remoción de metales pesados con residuos agrícolas son los que presentan un mayor reporte a nivel investigativo, en comparación de otros contaminantes como los nutrientes (nitrógeno y fósforo), colorantes y compuestos biorecalcitrantes. Adicionalmente, las universidades chinas de Nanjing y la tecnológica de Beijing son las que más han aportado investigaciones en este campo y donde el mayor número de reportes se realizaron alrededor en el año 2011, con un total de 711 de 4118 investigaciones realizadas hasta 2014 (Almario *et al.*, 2014).

4.1.2. Realizar una revisión a nivel internacional acerca de los límites máximos permitidos para diferentes contaminantes en el sector de curtiembres

La información de esta actividad se muestra en tabla 5 del Anexo B, *Límites permisibles en aguas residuales industriales de curtiembres a nivel internacional desde 1993 a 2015*, en este anexo se realizó la revisión bibliográfica para identificar los valores permisibles de varios contaminantes en el sector de curtiembres de varios países, evidenciándose que Brasil es el país que establece el límite permisible más bajo de cromo total con 0,2 mg/L desde el año 2000 y que Madrid es el país que en el año 2005 estableció el límite más alto permitido con relación a este contaminante con 3,0 mg/L. Colombia es uno de los países que se encuentran en este intervalo con un valor máximo permitido de 1,5 mg/L para cromo total según Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 del MADS.

Por esta razón, en Colombia se ha establecido una normatividad ambiental que ha ido evolucionando desde 1974, para los vertimientos de aguas residuales domésticas e industriales, con el objetivo de evitar el impacto sobre los recursos hídricos, destacándose el Decreto 2811 de 1974, Ley 9 de 1979, Decreto 1594 de 1984 MAVDT, Resolución 1074 de 1997 DAMA, Resoluciones 3956 y 3957 de 2009, Decreto 3930 de 2010 MADS y la Resolución 631 de 2015 MADS. Según Mejía (2018), en Colombia de los 1122 municipios del país, 51 poseen un tratamiento primario, 465 presentan un tratamiento secundario, 13 tienen un tratamiento terciario y 149 presentan un sistema aún no identificado; estos datos, se correlacionan con los reportados por el Sistema de Información Ambiental de Colombia SIAC (2011, citado en Almario *et al.*, 2014), donde se especificó que, en nuestro país, aproximadamente, el 96% de las aguas residuales no eran tratadas.

Igualmente, en Colombia se presenta la contaminación de varios ríos, entre los que cabe mencionar los más afectados por los vertimientos de las curtiembres de Cundinamarca y Bogotá. Un estudio de caso, según CAR (2014, citado por Sánchez, 2016), establece lo siguiente:

En la cuenca del río Bogotá se han identificado cerca de 640 vertimientos, de los cuales el 70% corresponden a industrias (446 establecimientos), 10% son de origen agrícola y pecuario (68 establecimientos), 18% se identificaron como alcantarillados (115 emisarios) y el 2 por ciento son efluentes de Plantas de Tratamiento Municipales PTAR (11 instalaciones). De los 446 vertimientos de origen industrial, 166 son producidos por curtiembres de diferente tamaño, esta situación implica que el río Bogotá recibe aguas residuales con alta concentración de sólidos, materia orgánica, nitrógeno, sulfuros y sales minerales, particularmente de sulfato de cromo y sulfuro de sodio (p. 49) (ver Foto 1)

Foto 1. Vertimiento directo río Bogotá – curtiembre la Esperanza



Fuente: CAR (2016, citado en Sánchez, 2016)

Lo anterior se correlaciona con la investigación realizada por Díaz y Granada (2018), en la cual se realizó un muestreo en la cuenca alta del río Bogotá después de las curtiembres, kilómetro 70 Bogotá-Villapinzón en diciembre de 2014, de modo que se obtuvieron datos para cromo total de 0,70 mg/L; a su vez, en registros de CAR (2009, citado por Ortiz y Carmona, 2015), un afluente en la cuenca media del río Bogotá es el río Tunjuelito, el cual recibe en su tramo 4, los vertimientos provenientes de las curtiembres de San Benito, se registraron datos de cromo total entre 0,70 a 0,80 mg/L (ver Foto 2).

Foto 2. Río Tunjuelito



Fuente: Amaya (2015)

Posteriormente, el río Bogotá desemboca en el río Magdalena, donde este a su vez es considerado en el país como uno de los ríos más importantes (ver Tabla 2). En estudios

de Fontalvo y Marrugo (2017) sobre metales pesados en los sedimentos de la cuenca del río Magdalena, se evidencia que en la parte baja de esta cuenca existe una fuerte presencia de metales pesados y han mostrado un riesgo para la salud ambiental. Además, se especifica lo siguiente:

Las fuentes de contaminación son de origen antrópico y que el Índice de geo acumulación (Igeo) indica que para algunos metales (Cr, Zn, Ni y Mn) los sedimentos se encuentran de fuerte a moderadamente contaminados por lo que se hace necesario monitorear estos puntos e implementar planes de mitigación; ya que, esta área es un ecosistema estratégico que sirve de reservorio de numerosas especies de fauna y flora, y permite el asentamiento de núcleos poblacionales que derivan sus actividades económicas de los recursos proporcionados por la cuenca del río (Fontalvo y Marrugo, 2017, p. 67).

Según estos autores, tal resultado se constituye posiblemente en un factor de la presencia de metales pesados en los ecosistemas acuáticos del Caribe colombiano. Debido a lo enunciado, la contaminación de los ríos afecta la clasificación de Colombia realizada por la Universidad de Yale (Wendling *et al.*, 2018), la cual mide qué tan sostenibles son los 180 países que actualmente se encuentran inscritos, a través del Índice de Desempeño Ambiental (EPI) con 24 indicadores, relacionados con protección de la salud humana y protección de los ecosistemas obteniéndose para Colombia en el 2008 el puesto noveno, 2014 en el 85, 2016 en el 57 y en el 2018 en el 42; siendo la posición más baja la del 2014, debido a que obtuvo el EPI más bajo en la conservación del recurso hídrico y saneamiento básico.

Por último, cabe mencionar en una conclusión del EPI en 2016 en todo el planeta el 80% de las aguas negras se siguen descargando a los ecosistemas sin ningún tipo de tratamiento. Por otra parte, para dar cumplimiento con el objetivo 3.3.1.b con relación al balance de masa en función al volumen de agua empleado, el cual depende de la cantidad de pieles procesadas en el sector de curtiembres en cada una de las etapas (ribera, curtido y acabado). Para ello, es preciso señalar que para este análisis se tuvo en cuenta los datos suministrados específicamente por una de las curtiembres ubicadas en Villapinzón, la cual participó voluntariamente en esta investigación y para los registros de San Benito (Bogotá) se hizo un estimativo con base en datos teóricos reportados por literatura.

Entre tanto, la curtiembre ubicada en Villapinzón Rodríguez Melo ha funcionado desde el año de 1988 y en el año 2000 obtuvo la certificación como persona jurídica, esta industria procesaba en promedio cien pieles al mes (no siendo constante este proceso de producción), cada piel tenía una masa aproximada de 25 Kg y donde se presentaba un consumo de agua total de 45000 L. Según la Industria Química (2008, citado por Martínez y Romero, 2018), las curtiembres emplean 1000 L de agua por cada cuero, indicando que la curtiembre Rodríguez Melo presentaba un consumo de agua por debajo de lo establecido a nivel global, puesto que consumía 450 L por cuero.

Ahora bien, en investigaciones realizadas para optimizar el uso de agua y de sustancias químicas en el proceso de manufacturación, Monroy (2018) propuso un biosistema para cada una de las etapas de este sector. En la tabla 10 se registran los resultados obtenidos correspondientes al volumen de agua empleado en la etapa del proceso ribera 6170,7 L (76,39%); curtido 673,2 L (8,33%); post-curtido 642,8 L (7,96%) y acabado 590,8 L (7,31%). Con estos valores, se estima que al final del proceso se consumiría un volumen

total de agua de 8766 L/mes si se llevara a cabo la implementación del biosistema, de esta manera, se presentaría un consumo de 87,66 L equivalente a 90 L por cuero. También se corrobora que en la etapa de ribera se presenta un mayor consumo de agua; específicamente en la curtiembre de Villapinzón el porcentaje de consumo es de 76,39% y en registros teóricos se establece un gasto aproximado del 65% (Arango, 2004 citado en Cuesta *et al.*, 2018), posiblemente se debe a que el volumen de agua gastado no es constante para todas las curtiembres.

Entonces, para reducir el consumo de agua varias de estas industrias han implementado el reúso del agua en operaciones del proceso (pelambre y curtido) y a su vez, han utilizado el agua lluvia para el lavado de pieles de manera natural. Estas dos acciones forman parte de estrategias del Programa de Producción Más Limpia (PML) (Alcaldía Mayor de Bogotá D.C., 2012). De acuerdo con estudios realizados por Carrillo y Muñoz (2014), el reúso del agua en la operación de pelambre presenta un ahorro del 32,20%; mientras que en la etapa de curtido con la implementación del programa Switch “Manejo sostenible del agua en las ciudades del mañana” desarrollado por la Universidad Nacional desde el año 2006, el agua de curtido donde se emplean sales de cromo puede ser reusada hasta 10 veces. Con estas actividades se presenta un consumo total de agua de 200 L por cuero (reducción del 80%) según Sánchez (2016) y con la implementación del biosistema propuesto por Monroy (2018), se daría un consumo de 90 L/cuero, equivalente a una reducción del 91,23%.

Tabla 10. Balance de masa de agua en cada etapa del proceso de la curtiembre Rodríguez Melo con la implementación del biosistema propuesto por Monroy (2018)

Etapa	Operación	Entrada (Kg)	Acumula* (L)	Salida (L)	%
Ribera	Recepción	2.500,0	0,0	0,0	
	Remojo	2.475,0	400,0	2.075,0	
	Descarnado	2.475,0	0,0	12,0	
	Pelambre	1.925,0	0,0	1.868,9	76,39
	Dividido	1.808,2	0,0	163,0	
Curtido	Desencale	871,2	0,0	1.025,9	
	Piquelado	871,2	0,0	1.025,9	
	Curtido	871,2	288,5	673,2	8,33
	Ecurrido	871,2	0,0	282,8	
Post-curtido acabado	Rebajado	871,2	0,0	0,0	
	Recurtido	783,2	0,0	360,0	7,96
	Suavizado	783,2	0,0	360,0	7,31
	Secado	783,2	0,0	230,8	
	Suma		688,52	8.077,45	
	Total			8.766,0	

* Acumula hace referencia a la masa de agua adsorbida en el proceso.

Por otro lado, según SDA (2007, citado en Carrillo y Muñoz, 2014), las curtiembres de San Benito procesan 70000 pieles/mes de las 62 existentes en la actualidad (ver Tabla 8). Por lo tanto, se observa en la tabla 11 que se presenta un consumo de agua de 6.136.000 L /mes para las curtiembres ubicadas en este sector, si se llevara a cabo la implementación

del biosistema propuesto por Monroy (2018). Por último, cabe indicar que en Cundinamarca y Bogotá es donde se concentra el 80% de las curtiembres de Colombia, produciéndose un promedio de 103.000 cueros equivalentes al 38% de la producción nacional (Martínez y Romero, 2018).

Tabla 11. Balance de masa de agua en cada etapa del proceso de curtiembres San Benito (Bogotá) con la implementación del biosistema propuesto por Monroy (2018)

Etapas	Operación	Entrada (L)	Acumula (L)	Salida (L)
Ribera	Recepción	0,0	0,0	0,0
	Remojo	1.732.500,0	280.000,0	1.452.500,0
	Descarnado	0,0	0,0	8.400,0
	Pelambre	1.588.237,0	0,0	1.308.237,0
	Dividido	0,0	0,0	114.072,0
Curtido	Desencale	718.105,2	0,0	718.105,2
	Piquelado	718.105,2	0,0	718.105,2
	Curtido	673.223,6	201.967,1	471.256,5
	Escurrido	201.967,1	0,0	197.927,7
Post-curtido acabado	Rebajado	0,0	0,0	0,0
	Recurtido	252.021,2	0,0	252.021,2
	Suavizado	252.021,2	0,0	252.021,2
	Secado	0,0	0,0	161.567,3
	Suma			481.967,07
	Total	6.136.180,4		6.136.180,4

4.1.3. Realizar la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales de curtiembre

En este numeral, es importante aclarar que con respecto a las muestras puntuales de las aguas residuales de las industrias de curtiembres de Villapinzón y San Benito (Bogotá), se recolectaron en diferentes momentos; lo anterior se debe a que, con respecto a la primera empresa se esperaba que en el desarrollo de la presente investigación se diera continuidad con la misma, pero al aplicarse la sentencia del río Bogotá, no se pudo continuar con la misma.

Teniendo en cuenta la razón expuesta, la investigación siguió su curso pero con una muestra de ARI de la industria de curtiembres de San Benito, dado que las condiciones del agua eran muy similares fisicoquímicamente (pH, DQO, Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr total (Ver Tabla 14)); y por otro lado, los insumos y formulaciones para el procesamiento del cuero, en particular de la etapa de curtido empleaban la misma sal de cromo (Cr (III)).

Por lo tanto, cabe indicar que en la curtiembre de Villapinzón se tomaron muestras de cada una de las etapas de producción del cuero; etapa de Ribera (pelambre y desenclado), curtido y Post- curtido (Teñido). A continuación, en las tablas 12 y 13 se exponen los registros obtenidos de la caracterización fisicoquímica del muestreo puntual del agua residual de la curtiembre de Villapinzón (Ver metodología numeral 3.3.1)

Tabla 12. Parámetro físico de la muestra de agua de curtiembre recolectada en Villapinzón

Parámetro físico	Pelambre	Desencalado	Curtido	Teñido	Observaciones
Conductividad Eléctrica (mS/cm)	6,22	18,25	10,36	12,33	

Tabla 13. Parámetros químicos de las muestras de agua de curtiembre recolectadas en Villapinzón

Parámetros químicos	Pelambre	Desencalado	Curtido	Teñido	Observaciones
pH (Unidades de pH)	12,07	9,32	4,81	3,95	
DQO (mg/L)	2946,8	-----	2964,4	1715,3	
Mn (II) (mg/L)	<L. D	<L. D	<L. D	<L. D	L.D 1,00 mg/L
Zn (II) (mg/L)	3,80	0,99	0,93	4,22	L.D 0,50 mg/L
Cr total (mg/L)	8,80	1,24	1363,45	13,96	L.D 1,00 mg/L
Pb (II) (mg/L)	< L. D	< L. D	< L. D	< L. D	L.D 1,00 mg/L

Por otro lado, en el estudio de caso de la curtiembre de San Benito (Bogotá) solo se recolectó una muestra de la etapa de curtido (ver Foto 3), puesto que como se observó en la tabla 13 de la caracterización fisicoquímica del agua residual de la curtiembre de Villapinzón, el metal pesado que presentó una mayor concentración fue el Cr (III), en comparación con el Mn (II), Zn (II) y Pb (II). De esa manera, se eligió remover solo este metal pesado con los residuos lignocelulósicos (PC, SP, TM) en aguas residuales industriales provenientes de la etapa de curtido del sector de curtiembres. Mientras que, a los demás metales pesados (Mn (II), Zn (II) y Pb (II)) solo se les realizaron pruebas específicas con aguas residuales sintéticas, para la determinación de parámetros óptimos de remoción que luego podrían ser aplicados en aguas reales de tipo industrial, el Mn (II) y el Pb (II) se encontraron por debajo del límite de detección y el Zn (II), aunque está presente en la etapa de curtido, no aparece en la normatividad colombiana del Art. 13 de la Res. 631 de 2015 MADS. Mientras que a nivel internacional para el parámetro químico de Zn (II) (Ver Anexo B Tabla 5), aparecen límites máximos permisibles establecidos en algunos países, entre los cuales cabe mencionar: Sudán (2014), EE.UU (2007) con 1 mg/L; Madrid (2005) con 3 mg/L; Costa Rica (2007), Nepal (2013), 5,0 mg/L; y Perú (2009), con 10 mg/L.

Lo anterior permite visualizar que la concentración de Zn determinada en las muestras de aguas residuales industriales provenientes de las empresas de curtiembres de San Benito y Villapinzón se encuentran por debajo del uno de los límites más bajos a nivel internacional, siendo este de 1 mg/L el cual no se justificaba implementar un proceso de remoción empleando los bioadsorbentes. Por otro lado, aunque se planteó en uno de los objetivos de la presente investigación, se analizó este metal dado que es el segundo que se presenta en mayor concentración y que afecta a la hidrosfera, de acuerdo a Doménech y Peral (2006, citado en Caviedes et al., 2015)

Foto 3. Muestra recolectada estudio de caso de una curtiembre de San Benito (Bogotá)



Fuente: Captura propia

*El nombre de esta curtiembre no se presentará en la investigación por solicitud del Gerente. Muestreo puntual etapa de curtido realizado el 23 de octubre de 2018. Volumen recolectado 2 L en envase plástico; conservación 4 °C.

Tabla 14. Comparativo de la caracterización fisicoquímica de las dos muestras de aguas residuales de curtiembres tomadas de la etapa de curtido

Parámetro	Agua residual curtiembre de Villapinzón	Agua residual curtiembre de San Benito (Bogotá)	IDEA & CAR (2008, citado en Moreno, 2014) Villapinzón	Agua residual Duarte (2009)	IDEA & CAR (2009, citado en Moreno, 2014) Villapinzón
pH (Unidades de pH)	4,81	3,54	---	3,30 3,80	- ---
DQO (mg/L)	2964,40	2541	2038	NA*	4800
Cr Total (mg/L)	1363,45	1080	2000	1000 1300	- 1455
Mn (II) (mg/L)	< L. D	< L. D	---		----
Zn (II) (mg/L)	0,93	0,66	----		----
Pb (II) (mg/L)	< L. D	< L. D	---	NA	----

*NA no aplica

Es preciso señalar que según los resultados de los dos estudios de caso con las aguas residuales reales (Villapinzón y San Benito) reportados en la tabla 14, a estas no se les realizaba ningún tipo de tratamiento, el agua residual de la curtiembre de Villapinzón descargaba sus aguas directamente al río Bogotá; entre tanto, las aguas residuales de la curtiembre de San Benito las vertían directamente al alcantarillado público de Bogotá. Es importante mencionar que la curtiembre de Villapinzón sí realizaba algunas acciones del PML implementada por la Corporación Autónoma Regional (CAR) de Cundinamarca, entre las que se hallan: sacudido de pieles antes del ingreso de remojo, sustitución por químicos menos tóxicos en algunos procesos, reducción de agua y aprovechamiento del pelo para compostaje en suelos.

Además, en la tabla 14 se observa que la concentración de cromo total de la curtiembre de Villapinzón recolectada en 2018 no ha variado con el tiempo; dado que, los registros reportados por IDEA y CAR (2009, citado en Moreno, 2014) muestran valores no muy distantes de 1455 mg/L (2009) a 1363 mg/L (Rodríguez Melo, 2018). A su vez, si se comparan estas concentraciones de Villapinzón 2018 con la de San Benito 2018 y la de

Duarte (2009), los valores no son muy diferentes, dejando ver que estas curtiembres emplean agentes químicos como sales de cromo con concentraciones muy similares en la etapa de curtido y en los cuales no se hace el reúso de esta agua, según el programa Switch (2006).

Seguidamente, en la tabla 15 se compararon los valores obtenidos de los estudios de caso de las aguas residuales provenientes las etapas del proceso de la curtiembre de Villapinzón y San Benito (Bogotá), con el Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS.

Tabla 15. Comparativo de la caracterización fisicoquímica de las aguas residuales con respecto a la normatividad ambiental colombiana

Criterios	Mn (II) (mg/L)	Cr total (mg/L)	Zn (II) (mg/L)	Pb (II) (mg/L)
Curtiembre Villapinzón				
Etapa de Pelambre	< L.D*	8,80	3,80	< L.D**
Etapa de Desencalado	< L.D*	1,24	0,99	< L.D**
Etapa de Curtido	< L.D*	1363,45	0,93	< L.D**
Etapa de Teñido	< L.D*	13,96	4,22	< L.D**
Curtiembre San Benito (Bogotá)				
Etapa de Curtido	< L.D*	1080	0,66	< L.D**
Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS, en la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público.	N/A	1,5	N/A	N/A

L. D * 1 mg/L L.D ** 1 mg/L

En la tabla 15 se evidencia que los valores obtenidos para cromo total en orden ascendente fueron de 1,24 < 8,80 < 13,96 < 1080 < 1363,45, la primera corresponde a la etapa de desencalado, le siguieron pelambre, teñido y curtido; las concentraciones de estas tres últimas etapas se encuentran por encima del límite máximo permitido del Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS. Los vertimientos de la etapa de curtido de 1363,45 mg/L se hallan 909 veces más alta de lo permitido en la norma, por lo que se propone la implementación de una tecnología limpia (bioadsorción) para la remoción de este contaminante en este tipo de aguas.

Es importante resaltar que en Colombia en el Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS no aplican límites máximos permitidos para vertimientos de ARI provenientes de curtiembres para parámetros de Mn (II), Zn (II) y Pb (II). Mientras que, en países como Argentina, Perú, El Salvador, México, República Dominicana, España y Nepal (ver Tabla 5, Anexo B) si se establecen límites para estos metales, siendo más estrictos los establecidos por República Dominicana donde establecen que para Mn (II) los valores oscilan entre 0,5 a 1,0 mg/L, Pb (II) 0,1 a 0,2 mg/L y Zn (II) 1,0 mg/L. Con base en estos parámetros, los valores obtenidos de Zn (II) para teñido y pelambre se encuentran fuera de norma. Con lo anterior, se hace necesario que la legislación colombiana los incluya en la normatividad ambiental para vertimientos, dado que como se indicó en estudios de Fontalvo y Marrugo (2017), en el río Magdalena se han encontrado la presencia de Mn (II) y Zn (II) en los sedimentos con un índice de geo acumulación (Igeo) de fuerte a moderadamente contaminados por actividades antrópicas.

Por esta razón, se hace indispensable que las curtiembres en Colombia sigan desarrollando las acciones del Programa de Producción Más Limpia (PML) y que implementen además un STAR con las cuales se remueva la materia orgánica e inorgánica presentes en las aguas residuales, utilizando tecnologías convencionales o no convencionales que sean eficientes. Con esto cumplirían con la normatividad ambiental vigente y, además, se evitaría seguir contaminando, para que futuras generaciones en un mañana, puedan disfrutar de un ambiente sano. Por ello, se debe recalcar que en los Decretos 1076 de 2015 y Decreto 2667 de 2012 vigentes en Colombia no aplica actualmente el cobro de tasa retributiva por los vertimientos de aguas residuales con metales pesados, siendo indispensable que las entidades encargadas se concienticen de la problemática ambiental que estos generan y que realmente se legalice el cobro por estos contaminantes; dado que, lo que está sucediendo es que las empresas que menos contaminan pagan más por el uso del agua, en comparación con los que realmente originan un impacto negativo al ecosistema.

4.2. Caracterizar y seleccionar el bioadsorbente (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz) más eficiente en la remoción de manganeso, zinc, cromo y plomo en aguas residuales sintéticas y reales de la etapa de curtido de las curtiembres

4.2.1. Identificar que bioadsorbentes (PC, SP y TM) o mezclas entre estos, son los que presentan una mayor remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) en aguas residuales sintéticas

Para realizar esta actividad del trabajo de investigación, se llevaron a cabo ocho etapas, entre las cuales se pueden mencionar las siguientes:

4.2.1.1. Recolección de muestras: los residuos lignocelulósicos fueron tomados de dos fincas cafeteras de la zona central de Colombia (Caldas)

La finca cafetera se ubica en el bosque (vereda Maracas, quebrada Negra – municipio de Neira) con las coordenadas 5.140579° N – 75.484538° W. En esta finca se recolectaron los residuos lignocelulósicos de pulpa de café - variedad Caturra (ver Foto 4.a) y variedad Castillo (Ver foto 4.b) y el seudotallo de plátano variedad Dominico-Hartón (ver Foto 5). Cabe aclarar, que el muestreo realizado para los residuos agrícolas mencionados fue de tipo compuesto y que la variedad Castillo fue suministrada por Cenicafé (Ver anexo C.1).

Foto 4. Café: (a) variedad Caturra; (b) variedad Castillo



Fuente: (a) Betancour J., (2017); (b) Café en el Guadal (2018)

Foto 5. Plátano variedad Dominico hartón yseudotallo de plátano



Fuente: Betancour J. (2017)

Es importante mencionar que se recolectaron dos variedades diferentes de la PC, debido a que la variedad Caturra se empleó para ensayos preliminares, con el objetivo de optimizar el tamaño de partícula y la cantidad de biomasa requerida para la determinación de las variables óptimas de remoción para los distintos metales. De igual forma, cabe aclarar que los análisis realizados no se continuó con la variedad Caturra dado que por investigaciones de Cenicafé (2014) con el tiempo no se presentará disponibilidad de la misma, puesto que la oferta será limitada dado que la variedad Castillo (numeral 2.3.1 Fundamentación teórica) es un variedad que fue suministrada a los caficultores desde el año de 2015 por ser una variedad resistente a las enfermedades del café (Roya y CBD) y por ende con esta variedad se llevó a cabo la metodología diseñada en la presente investigación.

Con relación a la recolección de la tusa de maíz, variedad Criollo (ver Foto 6), se realizó un muestreo compuesto en la vereda Guacaica, ubicada en las coordenadas 5.08329° N – 75.29063 W, en el municipio de Neira (Caldas).

Foto 6. Maíz variedad criollo y tusa de maíz



Fuente: Betancourt J. (2017); Captura propia (Derecha)

Con relación a las especificaciones de cantidad de muestra recolectada y tratada de cada residuo, fueron enunciadas en el numeral 3.3.2 sección a.1 y a.2 de la presente investigación.

4.2.1.2. Tratamiento de las muestras (secado y triturado)

Los 2,00 Kg aproximados de muestra parcialmente deshidratada de los residuos lignocelulósicos fueron nuevamente secados a una temperatura de 60°C en una estufa Binder, hasta que se obtuvo una masa constante método referenciado en el numeral a.3 (ver Foto 7). Una vez secas las muestras, se procedió a la etapa de triturado de los residuos, en la cual se utilizó un molino marca Thomas-Wiley; el tamaño de partícula obtenido fue 180 μm , se trabajó a este tamaño de partícula porque la literatura referencia tamaños entre 75 – 251 μm (Shafiq *et al.*, 2018), dado que cuanto más pequeña es una partícula hay mayor contacto entre el adsorbato (contaminante) y la superficie del adsorbente (ver Foto 8).

Foto 7. Secado de los residuos lignocelulósicos tusa de Maíz-parte superior e inferior de la estufa; pulpa de café y seudotallo de plátano parte intermedia en la estufa Binder



Fuente: Captura propia

Foto 8. Molienda de los residuos lignocelulósicos (pulpa de café, seudotallo de plátano y tusa de maíz)



Fuente: Captura propia

4.2.1.3 Determinación de análisis bromatológico en residuos agrícolas

El análisis bromatológico referenciado en el numeral a.4 consistió en la determinación de los parámetros de humedad, cenizas, fibra cruda, proteína total, extracto etéreo bruto y carbohidratos, por las técnicas analíticas reportadas en el AOAC (Association of Official Analytical Chemistry), para cada residuo agrícola. Cada uno de los parámetros se analizaron por triplicado, con estos se aplicó el tratamiento estadístico de rechazo de datos con la prueba t de Student al 80% de probabilidad, para descartar datos anómalos, debido a que se pudieron haber presentado errores indeterminados durante el desarrollo de cada procedimiento. Los resultados de los datos no descartados aparecen en el Anexo D (numeral 1 PC, numeral 2 SP, numeral 3 TM) y en las Tablas 5, 6 y 7 de los anexos

aparecen los resultados compilados de PC, SP y TM con sus respectivas evidencias fotográficas.

De tal modo que con los resultados bromatológicos de cada uno de los residuos agrícolas, se llevó a cabo un comparativo con base en referentes bibliográficos (ver Tabla 16 para PC, Tabla 17 para SP y Tabla 18 para TM). Esto con el fin de observar el comportamiento de los resultados obtenidos por cada parámetro, según referencias bibliográficas.

Tabla 16. Comparativo de análisis bromatológico de pulpa de café (PC) con referentes bibliográficos

Análisis bromatológico: pulpa de café de variedad Castillo												
Parámetro	Datos de tres réplicas			Método utilizado	Molina et al. (1990)	Blandón et al.(1999)	Noriega et al. (2009)	Parra, Salazar (2014)	Castillo et al. (2002)	Cortés (2016)	Yoplac (2017)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV									
%Humedad	12,40	0,00	0,00	*A	NR	74,83	NR	NR	NR	76,40	10,09	10,09-76,4
%Ceniza	10,43	0,18	1,72	*B	5,97	6,66	9,12	14,65	5,43	1,50	11,95	1,50-14,65
%Grasas aceites	^y 1,85	0,08	4,38	*C	2,47	1,60	3,86	1,57	NR	NR	3,48	1,57-3,86
%Proteína	10,53	0,64	6,10	*D	11,43	11,00	3,87	14,30	11,20	2,10	14,03	2,10-14,30
%Fibra Cruda	16,29	0,50	3,06	*E	23,79	11,43	NR	26,43	20,23	NR	19,29	11,43-26,43
%Carbohidratos	48,50	0,00	0,00	*F	NR	69,31	NR	NR	NR	14,40	NR	14,40-69,31

*A: AOAC 7.003/84, 930.15/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47)

; *B: AOAC 7.009/84, 942.05/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47); *C: AOAC 7.060/84, 920.39/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48)

*D: Método Kjeldahl –Gunning- Arnold Adaptado-Griffin-1995 (Bernal, 1998, p 51); *E: AOAC 7.066/84, 962.09/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48); *F: diferencia de parámetros (humedad, ceniza, fibra cruda, extracto etéreo y proteína total)

*NR: No Reporta

Fuente: Elaboración propia

Tabla 17. Comparativo de análisis bromatológico de pseudotallo de plátano (SP) con referentes bibliográficos

Parámetro	Datos de tres réplicas			Método utilizado	Nolasco <i>et al.</i> (1998, citado en Guimarães, <i>et al.</i> , 2009)	Guimarães <i>et al.</i> (2009)	Bilba K, <i>et al.</i> , (2007, citado en Nurhayati Abdullah <i>et al.</i> , 2014)	Nurhayati Abdullah <i>et al.</i> (2014)	Ogofure y Emoghene, A. (2016)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV							
%Humedad	13,40	0,64	4,75	*A	10-12	8,57	9,74	10,20	10,74	8,57-13,40
%Ceniza	10,61	0,24	2,31	*B	1,20	4,14	8,65	11,00	7,21	1,20-11,00
%Grasas y aceites	1,00	0,25	24,70	*C	NR	NR	NR	NR	2,16	1,00-2,16
%Proteína	3,73	0,18	4,93	*D	NR	NR	NR	NR	13,11	3,73-13,11
%Fibra Cruda	16,71	0,11	0,63	*E	NR	NR	NR	NR	9,59	9,59-16,71
%Carbohidratos	54,55	0,00	0,00	*F	NR	NR	NR	NR	57,19	54,55-57,19

*A: AOAC 7.003/84, 930.15/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47)

; *B: AOAC 7.009/84, 942.05/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47); *C: AOAC 7.060/84, 920.39/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48)

*D: Método Kjeldahl –Gunning- Arnold Adaptado-Griffin-1995 (Bernal, 1998, p 51); *E: AOAC 7.066/84, 962.09/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48); *F: diferencia de parámetros (humedad, ceniza, fibra cruda, extracto etéreo y proteína total)

*NR: No Reporta

Fuente: elaboración propia

Tabla 18. Comparativo de análisis bromatológico de tusa maíz (TM) con referentes bibliográficos

Parámetro	Datos de tres réplicas			Método utilizado	Moya et al.(1992)	Cardona et al. (2002)	Moreno et al. (2012)	Infante et al. (2016)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV						
	%Humedad	6,24	0,35						
%Ceniza	2,00	0,00	0,00	*B	1,70	NR	1,60	NR	1,60-2,00
%Grasas aceites	^y 1,38	0,34	24,63	*C	NR	NR	0,40	NR	0,40-1,38
%Proteína	2,44	0,02	0,82	*D	NR	2,50	2,30	2,50	2,30-2,44
%Fibra Cruda	33,13	1,22	3,68	*E	NR	33,00	32,00	33,00	32,00-33,13
%Carbohidratos	54,81	0,00	0,00	*F	NR	NR	NR	NR	54,81

*A: AOAC 7.003/84, 930.15/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47)

*B: AOAC 7.009/84, 942.05/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 47); *C: AOAC 7.060/84, 920.39/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48)

*D: Método Kjeldahl –Gunning- Arnold Adaptado-Griffin-1995 (Bernal, 1998, p 51); *E: AOAC 7.066/84, 962.09/90 Adaptado (Bernal, 1998, p 48); *F: diferencia de parámetros (humedad, ceniza, fibra cruda, extracto etéreo y proteína total)

*NR: No Reporta

Fuente: Elaboración propia

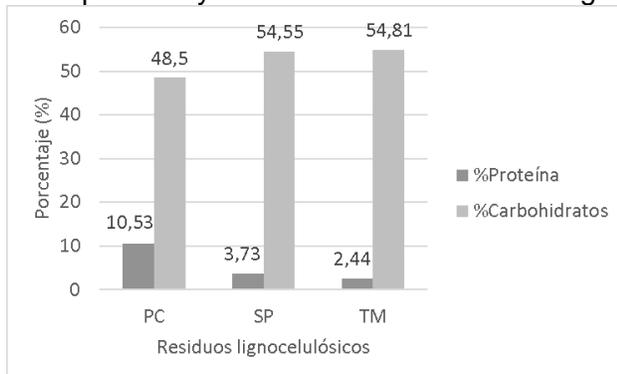
Al observar las tablas 16, 17 y 18, se logra interpretar que los datos reportados especialmente en los residuos de PC y SP son muy diferentes, mientras que en TM los valores fueron menos dispersos. Es necesario mencionar que se obtuvo un intervalo por cada parámetro, el cual comprende el valor más bajo y el más alto según lo reportado por autores; en cada uno de estos se evidencia que los valores obtenidos en la investigación se encuentran dentro de los intervalos establecidos.

Cabe señalar que, de los tres residuos agrícolas, el primero que fue reportado por literatura en el año de 1990 fue para la PC, en 1992 se reportó para TM y el SP el primer registro apareció en el 2009. Igualmente, de los tres residuos agrícolas, el más estudiado ha sido la PC con reporte de análisis bromatológicos completos (7), seguido de SP (5) y, por último, la TM (4) con reportes de análisis bromatológicos incompletos.

Con respecto a lo anterior, la diferencia de valores en tabla 16 para PC y tabla 17 para SP se debe a que en los artículos revisados no se especifica la variedad de cada residuo agrícola, las condiciones climáticas, fertilización y especialmente el tipo de suelo donde fueron obtenidos cada uno de estos. Por lo tanto, es importante indicar que en las fincas cafeteras de Caldas (Colombia) tradicionalmente, el cultivo de café es alternado con plátano el cual se ubica entre surcos. Mientras que el maíz es un cultivo trimestral y solo se siembra en ocasiones cuando se zoquea el café. Por otra parte, al hacer un comparativo de los análisis bromatológicos para los tres residuos agrícolas (PC, SP y TM) obtenidos de esta investigación (ver Gráfica 1), se hace notorio que el valor de proteína total fue más alto en la PC 10,53%; en tanto, el SP y la TM presentaron valores del 3,73% y 2,44% respectivamente.

Por ende, en Caldas (Colombia) la pulpa de café se ha empleado como abono orgánico (Federación Nacional de Cafeteros, 2004), en la lombricultura (Blandón-Castaño, Dávila-Arias y Rodríguez-Valencia, 1999), como un suplemento del alimento para el ganado (Sadeghian, 2008) y como cultivo de hongos comestibles (*Pleurotus ostreatus*) (Rodríguez y Gómez, 2001). A su vez, otro parámetro de interés fue la determinación de carbohidratos, en el cual el valor más alto fue para la TM 54,81%, seguido del SP 54,55% y la PC 48,50%. Por esta razón, la TM en México es utilizada como materia prima para la obtención de xilano y forrajes en suelos, con el objetivo de evitar la erosión de estos (Robledo, Aguilar y Montañez, 2012).

Gráfica 1. Comparativo de proteína y carbohidratos en residuos agrícolas (PC, SP y TM)



Fuente: Elaboración propia

4.2.1.4. Cuantificación de lignina y celulosa en residuos agrícolas

Los valores obtenidos para lignina y celulosa de cada residuo agrícola se realizaron por triplicado, a los cuales se les aplicó el tratamiento estadístico de rechazo de datos con la prueba t de Student al 80% de probabilidad, para descarte de datos anómalos, debido a que se pudieron haber presentado errores indeterminados durante el desarrollo de cada procedimiento. Los resultados de los datos no descartados aparecen en el anexo E (numeral 1 PC, numeral 2 SP, numeral 3 TM) y en las tablas 8, 9 y 10 de los anexos aparecen los resultados compilados de PC, SP y TM con sus respectivas evidencias fotográficas; con estos resultados de cada uno de los residuos agrícolas, se llevó a cabo un comparativo con base en referentes bibliográficos (ver Tabla 19 para PC, Tabla 20 para SP y Tabla 21 para TM).

Tabla 19. Comparativo de análisis de lignina y celulosa pulpa de café (PC) con referentes bibliográficos

Cuantificación de celulosa y lignina: pulpa de café									
Parámetro	Datos de tres réplicas			Método Utilizado	Braham, Bressani (1978)	Molina <i>et al.</i> (1990)	Farinet y Martínez, 1999 (citado en Houbron <i>et al.</i> , 2007)	Houbron <i>et al.</i> (2007)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV						
%Lignina	19,25	0,16	0,83	*A	17,50	21,54	17,50 – 20,5	36,89	17,50-36,89
%Celulosa	29,93	0,21	0,70	*B	17,70	25,31	16,50 - 18,30	43,28	16,50-43,28

A: ANSI/ASTM D1106-56 (ASTM International, 2001); ***B:** ANSI/ASTM D1103-60 (ASTM International, 1960)

Fuente: Elaboración propia

Tabla 20. Comparativo de análisis de lignina y celulosa seudotallo de plátano (SP) con referentes bibliográficos

Cuantificación de celulosa y lignina: seudotallo de plátano									
Parámetro	Datos de tres réplicas			Método utilizado	Nolasco <i>et al.</i> (1998, citado en Guimarães, Frollini, da Silva, Wypych y Satyanarayan a, 2009)	Guimarães <i>et al.</i> (2009)	Bilba <i>et al.</i> (2007, citado en Nurhayati Abdullahe <i>et al.</i> , 2014)	Nurhayati Abdulla, <i>et al.</i> (2014)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV						
%Lignina	5,49	0,25	4,50	*A	5,00-10,00	17,44	15,07	37,30	5,00-37,30
%Celulosa	49,24	2,65	5,38	*B	60,00-65,00	50,15	31,27	44,00	31,27 - 65,00

***A:** ANSI/ASTM D1106-56 (ASTM International, 2001); ***B:** ANSI/ASTM D1103-60 (ASTM International, 1960)

Fuente: Elaboración propia

Tabla 21. Comparativo de análisis de lignina y celulosa tusa de maíz (TM) con referentes bibliográficos

Cuantificación de celulosa y lignina: tusa de maíz								
--	--	--	--	--	--	--	--	--

Parámetro	Datos de tres réplicas			Método utilizado	Moya <i>et al.</i> (1992)	Moreno <i>et al.</i> (2012)	Robledo <i>et al.</i> (2012)	Córdoba (2013)	Intervalo
	\bar{X}	$\pm S$	% CV						
%Lignina	12,23	0,11	0,91	*A	14,60	7,39	15,00	15,80	7,39-15,80
%Celulosa	47,50	0,60	1,39	*B	57,00	48,74	45,00	45,00	45,00-57,00

*A: ANSI/ASTM D1106-56 (ASTM International, 2001); *B: ANSI/ASTM D1103-60 (ASTM International, 1960)

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con las tablas 19, 20 y 21, se puede establecer que los datos reportados para los tres residuos agrícolas son muy diferentes, por las mismas razones explicadas en el numeral 4.2.1.3. También para estos datos se obtuvo un intervalo por cada parámetro que comprende el valor más bajo y el más alto según lo reportado por autores, en cada uno de estos se observa que los valores obtenidos en la investigación se encuentran dentro de los intervalos, lo que posiblemente indica que la composición química a nivel estructural de estos residuos agrícolas no ha sufrido cambios con el tiempo.

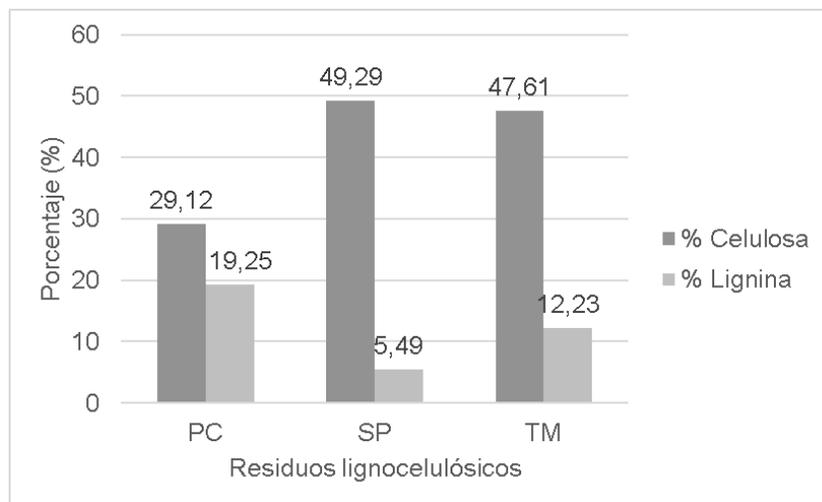
Es preciso decir que, de los tres residuos agrícolas, el primero que fue reportado por literatura en el año de 1978 fue para la PC, en 1992 se reportó para TM y el SP el primer registro apareció en el 2009. Por otro lado, al hacer un comparativo sobre la composición lignocelulósica de los tres residuos agrícolas (ver Tabla 22 e Ilustración 15) se evidencia que el porcentaje de celulosa fue más alto para el SP, seguido de la TM y PC; mientras que el porcentaje de lignina fue más alto en la PC, seguido de la TM y SP. Probablemente, esto se debe a que una de las funciones de la lignina en la planta, según Cortes (2013), es brindar soporte estructural, impermeabilidad y resistencia contra ataque microbiano; esto con el fin de permitir una maduración completa del grano de café. Entre tanto, la función del SP y la TM es dar un soporte estructural a la planta, por eso su porcentaje de celulosa es más alto.

Tabla 22. Composición lignocelulósica de los residuos agrícolas

Parámetros	Seudotallo de plátano (SP)	Pulpa de café (PC)	Tusa de maíz (TM)
% Celulosa	49,24 \pm 2,65	29,93 \pm 0,21	47,50 \pm 0,60
% Lignina	5,49 \pm 0,25	19,25 \pm 0,16	12,23 \pm 0,11

Fuente: Elaboración propia

Ilustración 15. Composición lignocelulósica en residuos agrícolas pulpa de café,seudotallo de plátano y tusa de maíz



Fuente: Elaboración propia

Por los valores obtenidos en la composición lignocelulósica de los residuos agrícolas, es recomendable que estos no se depositen directamente en los suelos, dado que la lignina y la celulosa son consideradas sustancias no húmicas, que luego se convierten en precursores de sustancias húmicas como los ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) y huminas. Según Ovando (2011), estas tres sustancias son “los componentes mayoritarios de la materia orgánica (MON) en los sistemas naturales terrestres y acuáticos”, considerando la lignina “como la principal fuente de MON de las aguas naturales” (p.24).

Es necesario aclarar que las sustancias húmicas (MON) por escorrentía pueden llegar a fuentes hídricas superficiales y aguas abajo al ser utilizadas en procesos de potabilización en la etapa de desinfección con cloro, pueden originar los subproductos de desinfección (SPD) como los trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos (AH) (Yang y Zhang, 2016). Al mismo tiempo, estos SPD son considerados actualmente como un tipo de contaminantes emergentes (Sophia y Lima, 2018), los cuales, al ser consumidos, inhalados o por vía de contacto durante un largo periodo de tiempo en la población pueden originar efectos adversos en la salud humana, entre los cuales se mencionan daño en las funciones reproductoras, daño en el desarrollo fetal dentro del útero, desarrollo de cánceres en vejiga urinaria, colon y recto (Olmedo, 2008).

Por tales razones, se resalta la importancia de estudiar el posible uso de los residuos agrícolas para evitar impactos negativos al ambiente como los mencionados, y también en las fincas donde se generan estos residuos se podrían comercializar a aquellas industrias que presenten vertimientos con metales pesados, lo cual mejoraría su economía y la disposición de los residuos, hacia un “manejo de residuos cero” y hacia una “economía de tipo circular” (Bagatin *et al.*, 2014, citado en Grace *et al.*, 2016).

4.2.1.5 Espectro Infrarrojo (IR) de los residuos agrícolas (PC, SP y TM)

Esta actividad, se realizó con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en los tres residuos agrícolas (PC, SP y TM); dado que, en la tabla 22 sólo se reporta la composición de lignina y celulosa presente. Estos grupos, son de interés ya que, permiten

establecer los posibles mecanismos de adsorción que se presentan entre la superficie de los bioadsorbentes con los diferentes metales pesados (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)).

Los espectros IR para cada residuo agrícola antes de la remoción de metales pesados se llevaron a cabo empleando un equipo IR AFFINITY-1S marca Shimadzu, con la técnica ATR de Reflejo Total Atenuado (ver Anexo F, Figuras 1, 2, 4). A continuación, en la tabla 23 se relacionan las bandas más representativas que se presentaron en cada uno de los espectros infrarrojo de los residuos agrícolas.

Tabla 23. Bandas representativas de los espectros infrarrojos de los residuos agrícolas

Bandas	Seudotallo de plátano	Pulpa de café	Tusa de maíz
Estiramiento OH de alcohol.	3320 cm ⁻¹	3320 cm ⁻¹	3344 cm ⁻¹
Tensión C-H del grupo metilo		2960 cm ⁻¹	
Estiramiento C-H asimétrico del CH ₂	2924 cm ⁻¹		
Estiramiento C-H del grupo alcano.	2875 cm ⁻¹		2875 cm ⁻¹
Estiramiento C-H del aldehído.	2820 cm ⁻¹	2820 cm ⁻¹	
Estiramiento C=O del carbonilo.	1725 cm ⁻¹	1725 cm ⁻¹	1725 cm ⁻¹
Vibración C=C en el anillo.	1650 cm ⁻¹		
Flexión del grupo metilo.		1380 cm ⁻¹	1380 cm ⁻¹
Vibración asimétrica de éteres no saturados; estructura C=C—O—R	1275 cm ⁻¹		
Estiramiento de éteres aromáticos C—O—C asimétrico.	1250 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹
Representativa de acetal.	1190 cm ⁻¹		
Banda confirmatoria de OH	1050 cm ⁻¹	1050 cm ⁻¹	1012 cm ⁻¹

En la tabla anterior se observa que en los tres residuos agrícolas aparecen las bandas alrededor de los 3320 cm⁻¹, siendo una banda que corresponde a la presencia del grupo funcional hidroxilo que por literatura debería estar alrededor de los 3330 cm⁻¹, debido a la presencia de fuerzas intramoleculares de puentes de hidrógeno, porque realmente el desplazamiento de estos alcoholes de primarios a terciarios debería estar alrededor de 3642 a 3618 cm⁻¹ (Calderón, 1985).

Adicionalmente, para confirmar la presencia del alcohol, específicamente como un alcohol primario, se evidencia una banda de tensión de C-O unido a un anillo aromático alrededor de los 1050 cm⁻¹, estas adsorciones podrían ser atribuidas principalmente a la presencia de lignina, pues en su composición presenta anillos aromáticos. También se confirma la presencia de grupos hidroxilo en la celulosa, dado que esta presenta alcoholes primarios y secundarios.

Alrededor de 1725 cm^{-1} , se observa una banda correspondiente a la presencia del grupo carbonilo del aldehído y su banda confirmatoria de C-H alrededor de 2820 cm^{-1} , la cual confirma la presencia de este grupo funcional en la lignina. Además, también se encuentran bandas de estiramiento de enlaces C-H de un grupo alcánico pertenecientes a grupos $-\text{CH}_2-$ y grupos $-\text{C}-\text{H}-$ que corresponderían a los enlaces presentes en la celulosa y la lignina (Calderón, 1985, p. 55). Asimismo, alrededor de 1275 cm^{-1} se observa la presencia de una banda que representa una vibración asimétrica de éteres no saturados, con una estructura $\text{C}=\text{C}-\text{O}-\text{R}$ que está presente en una parte de la molécula de la lignina en el espectro del seudotallo de plátano (Calderón, 1985, p. 70).

Mientras que alrededor de 1250 cm^{-1} se observa la presencia de una banda que representa un estiramiento de éteres aromáticos $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asimétrico presente en la molécula de la lignina (Calderón, 1985, p. 70). Por último, también se encuentra una banda representativa de un acetal un en rango de 1190 a 1160 cm^{-1} , la cual es una banda que representaría una parte de la molécula de celulosa (Calderón, 1985, p. 71), específicamente en el espectro del seudotallo de plátano.

Con todo lo anterior, se puede analizar que en los espectros infrarrojos de los residuos agrícolas (PC, SP y TM) presentan bandas confirmatorias para los grupos funcionales presentes en las moléculas de celulosa y lignina. A su vez, al comparar el espectro IR referenciado en literatura para el SP citado por Guimarães *et al.*, (2009) (ver Anexo F, Figura 3) se nota la presencia de bandas muy similares en los dos espectros (Figuras 2 y 3), teniendo en cuenta que el SP analizado por esta referencia fue proveniente del Brasil. Por otra parte, al comparar el espectro infrarrojo de la tusa de maíz con el reportado en literatura (ver Anexo F, Figura 5) (Tejada *et al.*, 2016, p. 172) se observa también la similitud de las bandas.

Por último, también se realizó el espectro IR solo con la PC contaminada con (Mn (II), Cr (VI) y Pb (II)) en un equipo FT-IR Alpha-P con la técnica ATR de Reflejo Total Atenuado (ver Anexo F, Figura 6). Se debe aclarar que solo se realizó con la PC, dado que este bioadsorbente fue el que presentó una mayor eficiencia en la remoción de metales pesados (Mn (II), Zn (II), Cr (VI) y Pb (II)) (ver Tabla 28). Entonces, al observar la figura 6 (Anexo F), se interpreta que no se presenta ninguna alteración de la estructura química de las moléculas iniciales celulosa y lignina presente en la PC, con cada uno de los contaminantes, indicando que el tipo de adsorción que se presentó fue una fisiorción y no una quimisorción (Valladares *et al.*, 2017).

Lo anterior es favorable a nivel industrial debido a que por desorción se puede liberar el contaminante del bioadsorbente, el cual se puede volver a reutilizar, para la remoción (Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II)), a este proceso se le conoce como ciclos. Para ello, es necesario realizar pruebas experimentales con cada metal y bioadsorbente, con el fin de determinar el número máximo de ciclos en el cual se pueda utilizar este material lignocelulósico. En ese sentido, los metales que quedan disueltos en solución, es posible recuperarlos cuando se realiza la desorción con ensayos electroquímicos, tratamiento térmico, químico, biorremediación, ultrasonido, oxidación y métodos de fluido supercrítico (Duan *et al.*, 2013, citado en Grace *et al.*, 2016); una vez, recuperado el metal, se pueda reincorporar nuevamente a nivel industrial y cuando el bioadsorbente cumple su mayor

número de ciclos, este sin el contaminante se puede reutilizar en el suelo como abono orgánico.

4.2.1.6. Determinación experimental de pH óptimo con aguas residuales sintéticas (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (VI)) empleando cada residuo agrícola (PC, SP, TM)

La determinación experimental de pH óptimo se realizó para establecer el pH en el cual se obtendría la mayor remoción de los metales pesados; este procedimiento descrito en el numeral a.7 (ver Anexo C), se realizó por triplicado con aguas residuales sintéticas (Mn (II), Zn (II), Cr (VI), Pb (II)) empleando cada residuo agrícola (PC, SP, TM) y un adsorbente comercial como control Antracita (A). Para ello, se mantuvo constante las condiciones de cantidad de biomasa 0,25 a 0,50 g, tamaño de partícula 180 μm (Shafiq *et al.*, 2018), concentración inicial para cada metal (100 mg/L), volumen empleando 25 mL de solución, tiempo de contacto 60 minutos, T ($^{\circ}\text{C}$) ambiente y agitación 100 RPM (Ahalya *et al.*, 2010; Ahmed, 2013; Anastopoulos *et al.*, 2016) (ver Fotos 9 y 10).

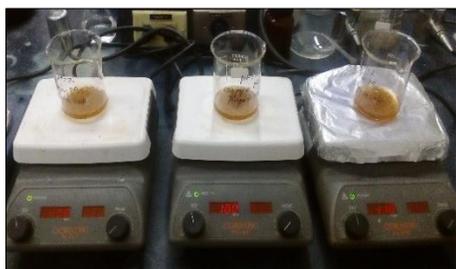


Foto 9. Agitación a 100 RPM
Fuente: Captura propia



Foto 10. Separación del bioadsorbente de la solución sintética
Fuente: Captura propia

El rango de pH que se seleccionó para cada metal dependió de los valores obtenidos en la caracterización fisicoquímica de las etapas del agua residual de curtiembres (ver Tabla 14); en la etapa ribera (pelambre y desencalado), los valores registrados estuvieron entre 9 y 12 respectivamente, en la etapa de curtido hubo valores entre 4,0 y 5,0, y en la etapa de post-curtido o semiacabado (teñido 4,0).

Por tales motivos los valores de pH propuestos para cada metal fueron 1, 2, 3, 4, 5 y 9; teniendo en cuenta que a pH mayores de 5,0 el Mn (II) y el Pb (II) precipitaron (ver Fotos 11 y 12), por lo cual, solo a estos dos metales se le realizaron ensayos con pH desde 1 hasta 4; mientras que, para el Zn (II) a pH mayores de 7,0, según Segovia *et al.* (2018), este precipita como $\text{Zn}(\text{OH})_2$, es decir que para este metal se trabajaron pH que oscilaron entre 1,0 hasta 5,0. De acuerdo con Hallberg (2005), el Mn (II) precipita como Mn (IV) a pH mayores de 8,0 y según Palomino *et al.* (2016), el Pb^{+2} precipita a pH mayor de 8,0 como $\text{Pb}(\text{OH})_2$.



Foto 11. Precipitación de Mn (II) con NaOH 1,0 M a pH 5, 9 y 12
Fuente: Captura propia

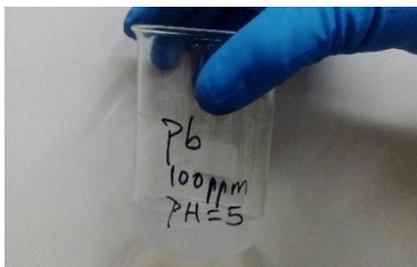


Foto 12. Precipitación de Pb (II) con NaOH 1,0 M a pH 5
Fuente: Captura propia

Los resultados obtenidos se pueden observar en el Anexo G, numeral 1 para Mn (II), numeral 2 para Zn (II), numeral 3 para Cr y numeral 4 para Pb (II); a cada uno de estos datos se les aplicó una estadística descriptiva y probabilística. La estadística descriptiva consistió en calcular medidas de centralización y de dispersión, los cuales fueron graficados en diagramas box-plot y dispersigrama; entre tanto, para la estadística probabilística se realizaron pruebas que dependieron de la comparación de los tratamientos tanto por pH como por bioadsorbente.

Posteriormente, se utilizó el software XLSTAT versión gratuita para determinar el pH óptimo y el bioadsorbente más eficiente para cada metal (Mn (II), Zn (II), Cr (VI) y Pb (II)). Lo primero que se calculó para cada pH por metal fue la identificación de la distribución de los datos (ver Anexo H, numeral 1 para Mn, 2 para Zn, 3 para Cr (VI), 4 para Cr (III) y 5 para Pb) (ver Tabla 24)

Tabla 24. Compilado de distribuciones estadísticas sugeridas para cada pH según software XLSTAT para determinación de Mn (II), Zn (II), Cr (VI), Pb (II)

Metal	Tipo de distribución					
	pH 1	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 9
Mn (II)	Fisher-Tippett	Fisher-Tippett	Log-normal	Gamma	NA	NA
Zn (II)	Logística	Logística	Fisher-Tippett	Logística	Fisher-Tippett	Fisher-Tippett
Cr (VI)	Arcoseno	Arcoseno	Arcoseno	Arcoseno	Arcoseno	Arcoseno
Pb (II)	Logística	Logística	Erlang	Gamma	NA	NA

Como puede verse, la tabla 24 indica que la distribución que más se ajustó a todos los datos para los metales (Mn, Zn, Cr y Pb) es de tipo no normal, según Monroy (2018). Con base en lo anterior, el coeficiente de correlación recomendado para este tipo de distribución es el coeficiente de Spearman, el cual permitió determinar si se presentaron diferencias significativas entre los diferentes pH por cada metal (ver Anexo H). En concordancia con Statistics Solutions (2018, citado en Monroy, 2018):

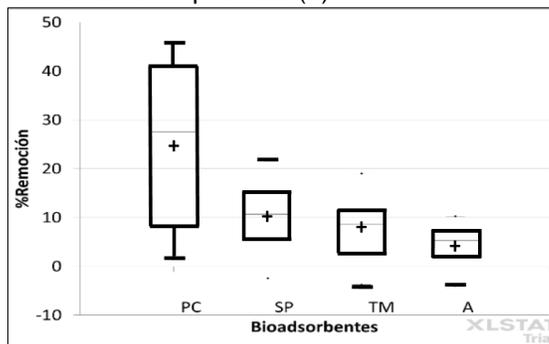
Cuando los datos no se distribuyen normalmente o cuando la presencia de valores atípicos da una imagen distorsionada de la asociación entre dos variables aleatorias, la correlación de rangos de Spearman es una prueba no paramétrica que se puede usar en lugar del coeficiente de correlación de Pearson. (p. 132)

De igual manera, se empleó la prueba de Kruskal-Wallis (ver Ecuación 1), la cual se utiliza para determinar inferencias estadísticas (prueba probabilística) y aplica a datos con distribuciones no paramétricas. Esta con el objetivo de identificar si la diferencia entre las medias de tres o más grupos no relacionados es estadísticamente significativa; en este caso, para la investigación los grupos o tratamientos que se emplearon fueron los diferentes pH y bioadsorbentes para cada ensayo.

Ecuación 1. Kruskal – Wallis

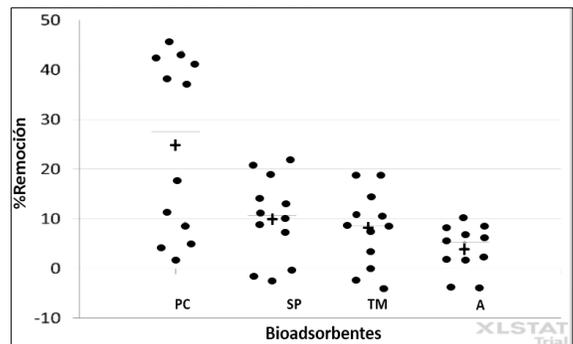
$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum \frac{R_i^2}{n_i} - 3(n+1)$$

Gráfica 2.. *Box Plots* comportamiento de los bioadsorbentes para Mn (II)



Fuente: Elaboración propia

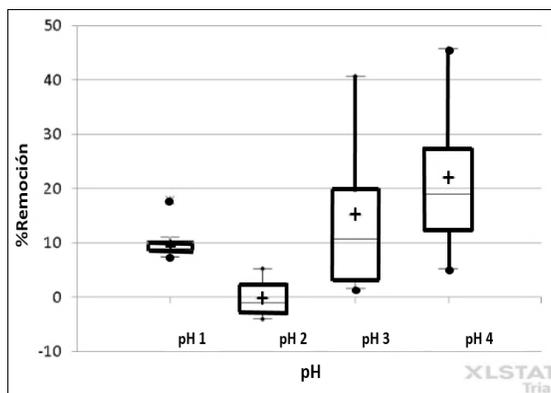
Gráfica 3. Dispersigrama para Mn (II) con diferentes bioadsorbentes



Fuente: Elaboración propia

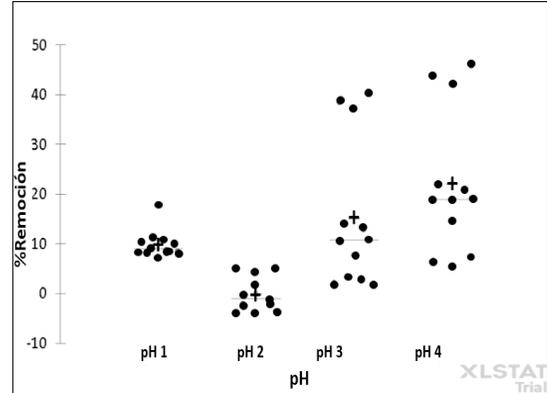
Igualmente, se realizaron las Gráficas 2 (*Box Plots*) y 3 (Dispersigrama) para identificar el del bioadsorbente más eficiente para Mn (II), observándose que fue la PC. En las Gráficas 4 (*Box Plots*) y 5 (Dispersigrama), se identificó el pH óptimo para manganeso con PC, en estas se observa que a pH 4 se presentó el mayor porcentaje de remoción. Por otra parte, se llevó a cabo el mismo análisis de tipo de distribución y prueba de hipótesis (ver Anexo H, numeral 1.3)

Gráfica 4. *Box Plots* comportamiento para Mn (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

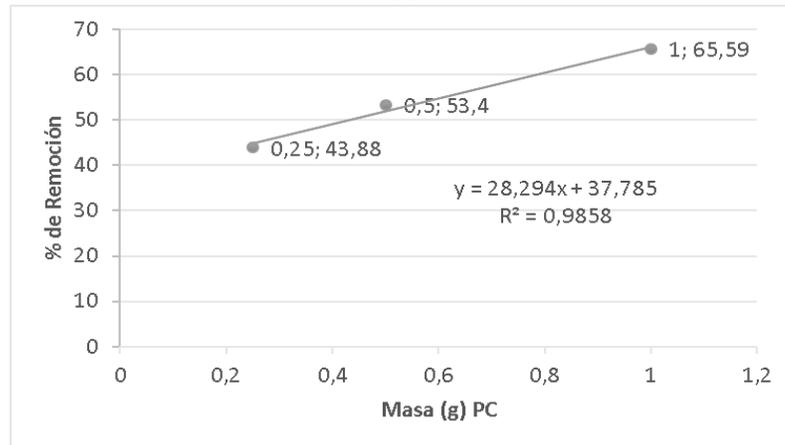
Gráfica 5. Dispersigrama para Mn (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

Una vez obtenidos estos valores del bioadsorbente más eficiente (PC) y el pH óptimo se realizaron acciones de mejora en el procedimiento, para aumentar la eficiencia de remoción de Mn (II) (ver numeral a.7). De las modificaciones realizadas, los resultados se registraron (ver Anexo H, numeral 1.9), en este se observa que el porcentaje de remoción se incrementó empleando la primera modificación, el cual consistió en el aumento de masa del bioadsorbente, con estos resultados se realizó la Gráfica 6, cuyo comportamiento fue de tipo lineal presentando un coeficiente de correlación del 0,9858; de ello se interpreta que el aumento de masa del bioadsorbente permite obtener un mayor porcentaje de remoción para este contaminante.

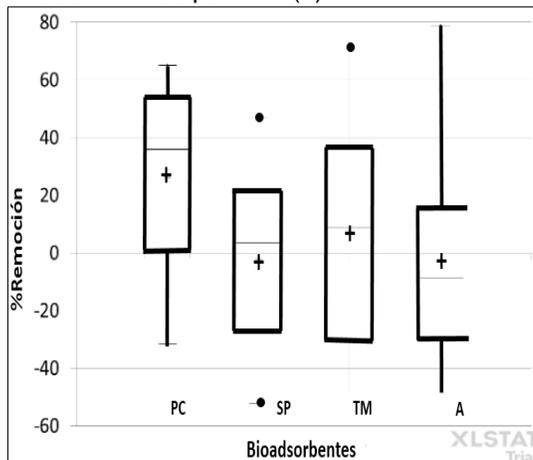
Gráfica 6. Curva de remoción de Mn (II) con diferentes masas de residuo PC



Fuente: Elaboración propia

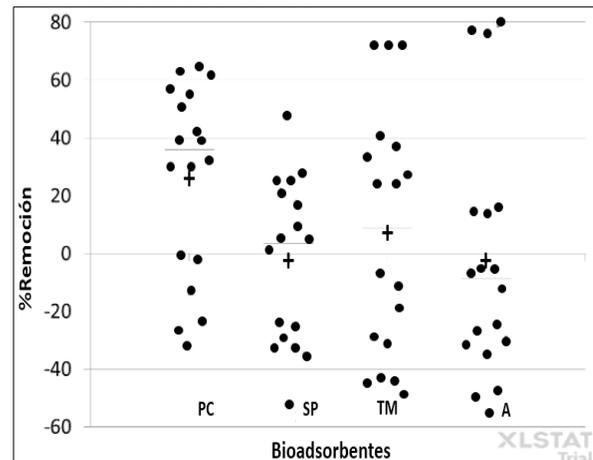
De la misma forma, las Gráficas 7 (*Box Plots*) y 8 (Dispersigrama) para Zn (II) se evidenció que el bioadsorbente más eficiente fue la PC (ver Anexo H, numeral 2). Y, en las Gráficas 9 (*Box Plots*) y 10 (Dispersigrama) permitieron deducir que a pH 5,0 se obtuvo la mayor remoción para este metal.

Gráfica 7 Box Plots comportamiento de los bioadsorbentes para Zn (II)



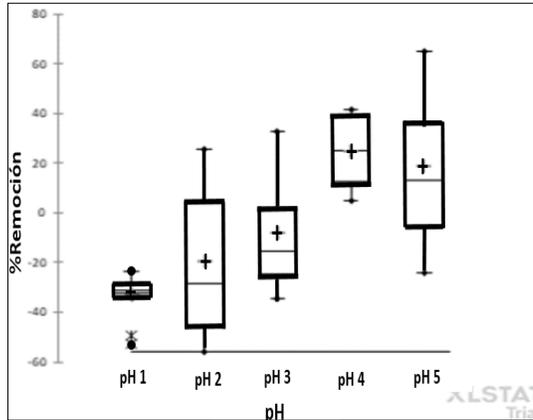
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 8. Dispersigrama para Zn (II) con diferentes bioadsorbentes



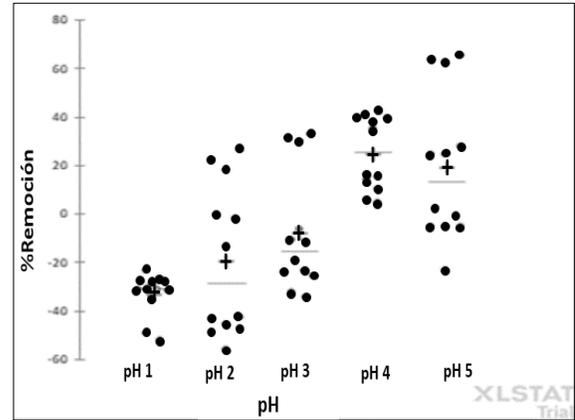
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 9. *Box Plots* comportamiento para Zn (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: eElaboración propia

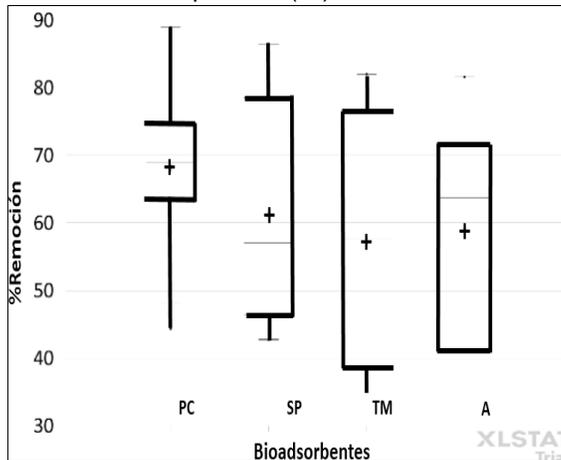
Gráfica 10. Dispersigrama para Zn (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

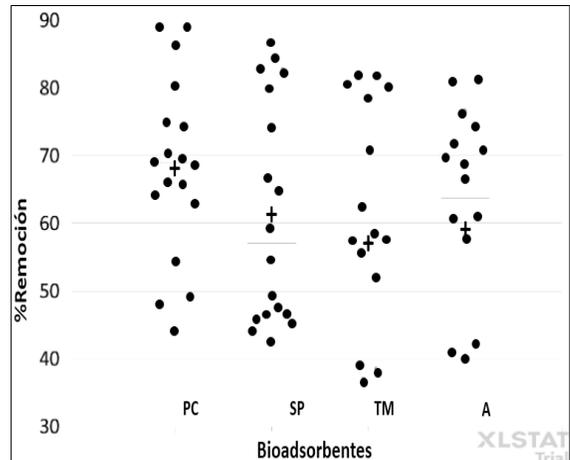
Continuando con el análisis de cromo, es importante señalar que este metal, como se indicó en el numeral 2.2.1.3, puede estar presente de tres formas Cr (0), (III) y (VI). Para esta investigación y procedimiento, se emplearon dos especies de cromo (III) y (VI), dado que en la etapa de curtido las dos especies pueden ser utilizadas; por esta razón se presentan resultados independientes. En las Gráficas 11 (*Box Plots*) y 12 (Dispersigrama) para Cr (VI) se hace notorio que el bioadsorbente más eficiente fue la PC; aunque, el SP presentó un comportamiento similar. En las Gráficas 13 (*Box Plots*) y 14 (Dispersigrama) permitieron deducir que a pH 2,0 se obtuvo la mayor remoción para este metal.

Gráfica 11. *Box Plots* comportamiento de los bioadsorbentes para Cr (VI)



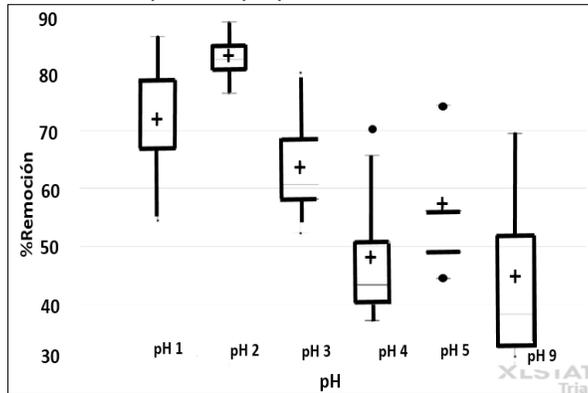
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 12. Dispersigrama para Cr (VI) con diferentes bioadsorbentes



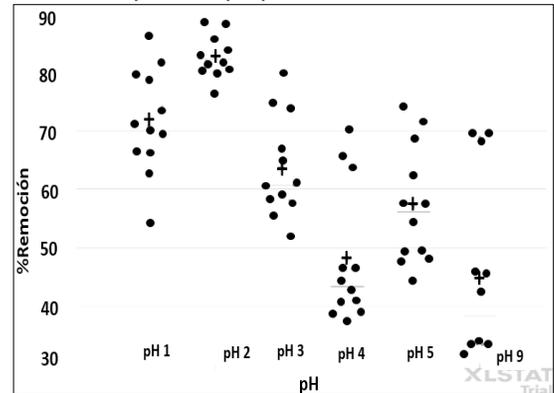
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 13. *Box Plots* comportamiento para Cr (VI) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

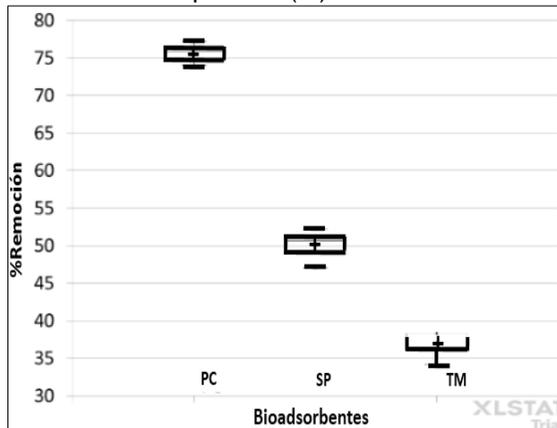
Gráfica 14. Dispersigrama para Cr (VI) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

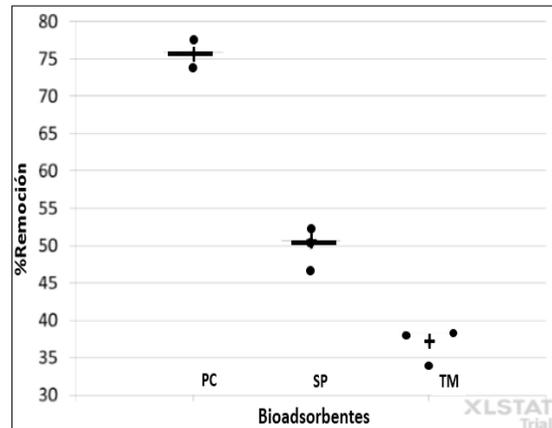
Al analizar las gráficas 15 (*Box Plots*) y 16 (Dispersigrama) correspondientes a Cr (III) se deduce que el residuo de la PC con un porcentaje del 75,66% a un pH 5,0 fue el bioadsorbente más eficiente en comparación a los residuos SP y TM. El pH con el cual se realizó el ensayo fue de 5,0; dado que, este valor fue el que se registró en la etapa de curtido de las aguas residuales de las curtiembres.

Gráfica 15. *Box Plots* comportamiento de los bioadsorbentes para Cr (III)



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 16. Dispersigrama para Cr (III) con diferentes bioadsorbentes

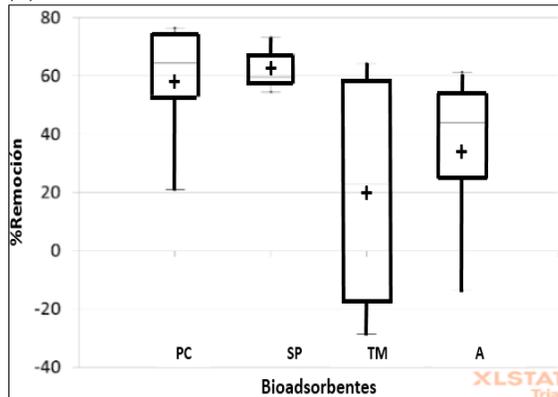


Fuente: Elaboración propia

Con los resultados anteriores para cromo Cr (III) y Cr (VI), se establece que la PC fue el bioadsorbente más eficiente con respecto a SP, TM y A. Por ende, este residuo agrícola fue el seleccionado para ser utilizado para la remoción de este contaminante en la etapa de curtido de las aguas residuales de las curtiembres.

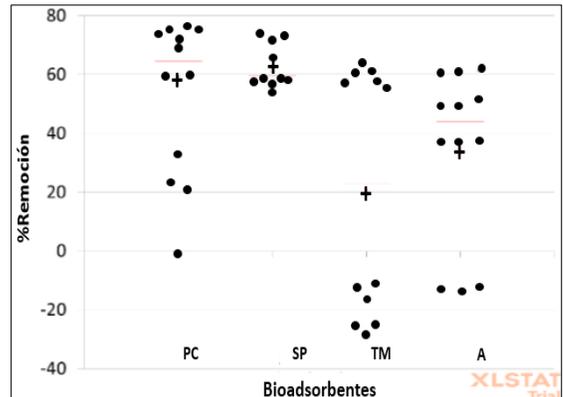
En las gráficas 17 (*Box Plots*) y 18 (Dispersigrama) para Pb (II), el bioadsorbente más eficiente fue la PC y que en las Gráficas 19 (*Box Plots*) y 20 (Dispersigrama), se observa que el pH óptimo se obtuvo a pH 2.

Gráfica 17 *Box Plots* comportamiento para Pb (II) con bioadsorbentes



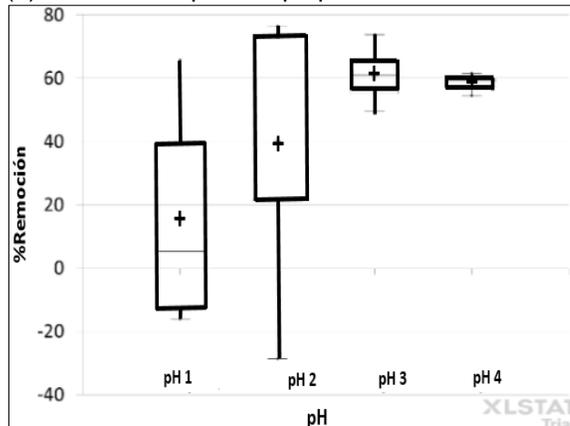
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 18 Dispersigrama para Pb (II) con bioadsorbentes



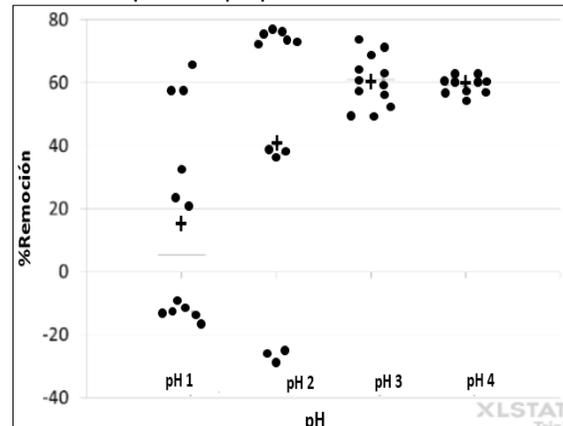
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 19 *Box Plots* comportamiento para Pb (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 20 Dispersigrama para Pb (II) a diferentes pH con pulpa de café.



Fuente: Elaboración propia

A continuación, en la Tabla 25 se recopilaron los valores obtenidos para pH óptimo y el bioadsorbente que presentó la mayor remoción por cada metal (Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI), Pb (II)).

Tabla 25. pH óptimos obtenidos experimentalmente para cada metal con PC

Metal	pH óptimo (Unidades de pH)	Bioadsorbente
Mn (II)	4,0	PC
Zn (II)	5,0	
Cr (III)	5,0*	
Cr (VI)	2,0	
Pb (II)	2,0	

* Se empleó este pH debido a la etapa de curtido.

Para explicar qué sucede microscópicamente, en el fenómeno de adsorción con el bioadsorbente PC y la remoción de los metales (Mn (II), Zn (II), Pb (II), Cr (III y VI)) se

plantea una interpretación a través de interacciones químicas (ver Ilustraciones 16-19). En la tabla 26, se ilustran las especies de los metales (adsorbatos) a los diferentes pH óptimos obtenidos y la posible carga que presenta la capa superficial del bioadsorbente PC, parámetro que depende del valor del punto de carga cero (pH_{pcc}), el cual fue de 3,95 (ver Anexo I).

Tabla 26. Punto de carga cero (pH_{pcc}) y carga de la superficie de la PC

Metal	Sustancias empleadas en la investigación	Especies en solución	Clasificación de los cationes en grupos según Durán (1941)	Especie presente a pH óptimo	pH _{PCC}	Carga de la superficie del bioadsorbente (PC)
Mn (II)	MnSO ₄	Mn (II)	III	Mn (II) Hallberg y Johnson (2005)	3,95	pH > 3,95
Zn (II)	ZnSO ₄	Zn (II)	III	Zn (II) Segovia (2018)		carga de la superficie es negativa
Cr (III)	KCr(SO ₄) ₂	Cr (III)	III	Cr(OH) ⁺² Duarte <i>et al.</i> (2009)		
Pb (II)	Pb (NO ₃) ₂	Pb (II)	I	Palomino, Vargas, Visitación (2016); Stumm y Morgan citado en Leyva Ramos (2007)	3,95	pH < 3,95
Cr (VI)	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr (VI)	No aplica	(HCrO ₄) ⁻ , (Cr ₂ O ₇) ⁻² , (CrO ₄) ⁻² , (Cr ₄ O ₁₃) ⁻² , (Cr ₃ O ₁₀) ⁻² Rollinson citado en Acosta, López, Coronado, Cárdenas, Martínez (2010)		carga de la superficie es positiva

Al analizar los datos reportados en la tabla 26, se evidencia que la carga de la superficie de la PC a pH superiores al punto de carga cero de 3,95 es negativa, indicando que las especies Mn (II), Zn (II), Cr(OH)⁺² son atraídas por interacciones electrostáticas favoreciendo así la adsorción de los cationes (ver Ilustración 16). Mientras que ocurren las mismas atracciones electrostáticas para la especie de (Cr₂O₇)⁻², porque la carga de la superficie de la PC es positiva al pH óptimo de 2,0, el cual es inferior al punto de carga cero del bioadsorbente 3,95, según Segovia et al. (2018) (ver Ilustración 17).

Con relación, para la explicación del mecanismo de adsorción del catión Pb (II) no se presentan interacciones electrostáticas, puesto que la carga de la superficie de la PC es positiva a pH 2,0 presentándose así repulsiones entre estos dos. Por ello, para explicar este fenómeno de adsorción se presenta la quelación entre el grupo hidroxilo de la lignina con el Pb (II) (ver Ilustración 18) (Sutirman *et al.*, 2018).

Cabe mencionar la posibilidad de otro mecanismo de adsorción que puede ser utilizado para la explicación de la remoción de estos metales en solución, el cual es la resonancia que se presenta en los grupos amida de las proteínas, debido a que la PC presentó un porcentaje de proteína más alto que en el SP y la TM (ver tabla 16). En la Ilustración 19 se evidencia que cuando se presenta la resonancia, los átomos de nitrógeno y oxígeno quedan cargados y de esta forma, los cationes (Mn (II) , Zn (II), Cr(OH)⁺² y Pb (II)) y el anión (Cr₂O₇)⁻² son atraídos por fuerzas electrostáticas.

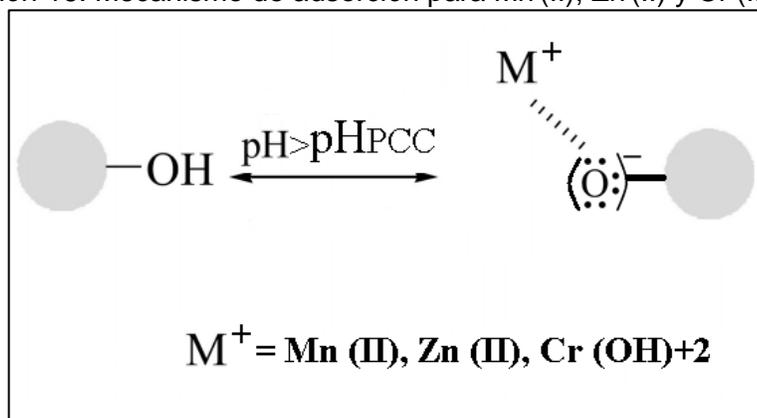
Igualmente, en la superficie de la PC, el primer polímero que se encuentra es la lignina, tal como se indicó en el numeral 2.5 (ver Ilustración 12), el valor de este polímero fue más alto al ser comparado con los obtenidos para SP y TM en el numeral 4.2.1.4. Es por ello que, se establece que los hidroxilos presentes en la molécula de lignina son los responsables de la carga de la superficie de la PC para realizar la adsorción y se caracterizan por ser grupos ácidos según Leyva citado en Moreno (2007). De ese modo, fue necesario la cuantificación de los sitios activos tanto ácidos como básicos presentes en la PC; en la Tabla 27 se relaciona la concentración de los sitios activos de este bioadsorbente observándose que los grupos ácidos son mayores que los básicos, debido a los grupos hidroxilos presentes en la lignina de la PC y confirmándose así que el punto de carga cero pH_{pcc} de este material es ácido (ver Anexo J).

Tabla 27. Sitios activos ácidos y básicos en la superficie de la PC

Grupos Ácidos (mmol/g)	Grupos Básicos (mmol/g)	pH _{pcc}
0,28	0,17	3,95

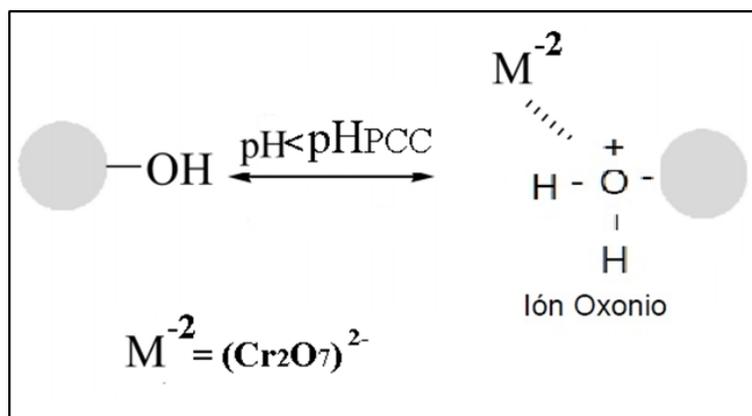
Para concluir, al hacer una comparación de la remoción de los metales con la PC se presentó el siguiente orden: Mn (II) 53,4 % < Zn (II) 63,56% < Cr (III) 75,66% < Pb (II) 76,15% < 87,94% Cr (VI) con las condiciones de pH, temperatura, tiempo de contacto, agitación, cantidad de biomasa y tamaño de partícula en aguas residuales sintéticas. Es necesario resaltar que, para aumentar aún más la remoción de estos metales, se podría realizar modificaciones químicas al bioadsorbente PC bajo diferentes métodos como pirólisis, empleo de soluciones ácidas y básicas; también se podría disminuir el tamaño de partícula del bioadsorbente, aumentar la masa del bioadsorbente y realizar incrementos en la temperatura del sistema.

Ilustración 16. Mecanismo de adsorción para Mn (II), Zn (II) y Cr (III)



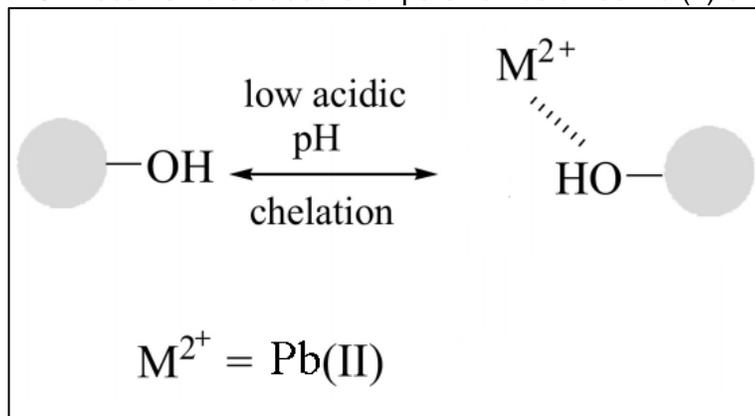
Fuente: Leyva (2007)

Ilustración 17. Mecanismo de adsorción propuesto por la autora para la remoción de Cr (VI) en PC



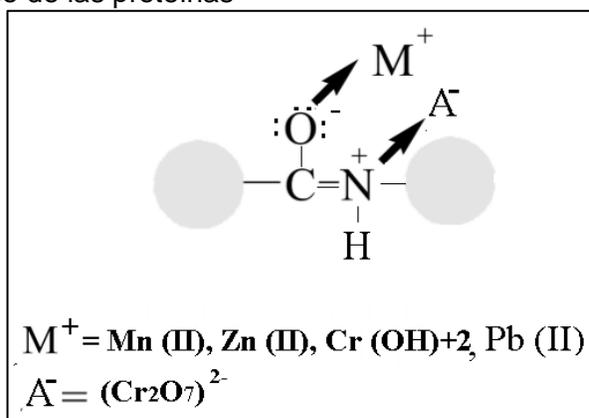
Fuente: Elaboración propia

Ilustración 18. Mecanismo de adsorción para remoción de Pb (II) en PC



Fuente: Sutirman *et al.* (2018)

Ilustración 19. Mecanismo de adsorción modelo de estructura de resonancia del grupo amida del enlace peptídico de las proteínas



Fuente: Sutirman, *et al.* (2018)

4.2.1.7. Determinación de cinéticas e isotermas de adsorción con pulpa de café en aguas residuales sintéticas de Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II)

Los resultados de las cinéticas de adsorción para cada uno de los metales se realizaron teniendo en cuenta los parámetros de pH óptimo, temperatura ambiente, 180 μ m tamaño de partícula, 0,50 g de biomasa, agitación de 100 RPM y diferentes variaciones de tiempo (ver Anexo K). En la Tabla 28 se registró el tiempo en el que presentó el equilibrio para cada metal, los porcentajes de remoción y el modelo cinético de adsorción que más se ajustó para cada uno de estos, fue el de pseudosegundo orden de Ho y McKay, dado que al graficar los datos se obtuvo el valor del coeficiente de correlación más alto en comparación a los modelos de orden cero, uno, dos y de pseudoprimer orden (Ho y McKay, 1999).

Tabla 28. Modelo cinético de adsorción de cada metal con PC

Metal	pH óptimo (Unidades de pH)	Tiempo en el equilibrio (min)	Coefficiente de correlación (R ²)	% Remoción	Modelo Cinético de Adsorción
Mn (II)	4,0	90	0,9934	53,40	Pseudosegundo orden de Ho y McKay
Zn (II)	5,0	90	0,9997	63,78	
Cr (III)	5,0	90	0,9981	93,26	
Cr (VI)	2,0	105	0,9968	74,80	
Pb (II)	2,0	105	0,9990	86,45	

Con los resultados del porcentaje de remoción obtenidos en la Tabla 28, se evidencia que el orden creciente de remoción para los diferentes metales analizados con PC fueron Mn (II) < Zn (II) < Cr (VI) < Pb (II) < Cr (III) bajo las condiciones experimentales de pH óptimo, temperatura ambiente, 0,18 mm tamaño de partícula, 0,50 g de biomasa y agitación de 100 RPM obtenidas para cada metal. Asimismo, en la Tabla 29 se relacionaron los datos correspondientes a las isotermas de adsorción (ver Anexo L, numeral 1 para Mn (II), 2 para Zn (II), 3 para Cr (VI), 4 para Cr (III) y 5 para Pb (II)). En estos anexos, se observa que se aplicaron tres modelos matemáticos (Langmuir, Freundlich y Henry), siendo el modelo linealizado de Langmuir el que más se ajustó para todos los metales analizados, debido a que este fue el que obtuvo el coeficiente de correlación más alto en comparación a los otros dos modelos de adsorción, según Ayawei *et al.* (2017).

Tabla 29 Isotermas de adsorción de cada metal para PC

Metal	Isotermas de adsorción			Factor Separación R _L modelo Langmuir	Capacidad de máxima adsorción mg/g
	Langmuir R ²	Freundlich R ²	Henry R ²		
Mn (II)	0,9941	0,9658	0,8323	0,11-0,76	8,01
Zn (II)	0,9866	0,9516	0,8879	0,12-0,77	13,53
Cr (III)	0,9982	0,9549	0,7593	0,091-0,71	7,41
Cr (VI)	0,9599	0,842	0,7180	0,12-0,77	13,48
Pb (II)	0,9967	0,9416	0,8288	0,063-0,25	24,10

De tal forma, el modelo linealizado de Langmuir permite establecer tres suposiciones: la primera indica que la adsorción de Mn (II), Zn (II), Cr (VI) Pb (II) y Cr (III) (adsorbatos) ocurre

solo en sitios específicos localizados sobre la superficie de la PC (ver mecanismos de adsorción ilustraciones 16-19); la segunda establece que cada metal se adsorbe únicamente sobre cada sitio activo de la superficie del bioadsorbente; y la tercera suposición sugiere que no existe una interacción entre los metales adsorbidos adyacentes en la superficie de la PC, según Leyva citado en Piraján (2007).

Con los resultados de la Tabla 29, se deduce que el parámetro del factor de separación R_L obtenido para todos los metales oscilaron entre rangos de 0,063 hasta 0,77 indicando que se presentó una adsorción favorable (Nascimento *et al.*, 2014). A su vez, también se establece que la mayor capacidad de adsorción de los cuatro metales correspondió para el Pb (II) sobre la superficie de la PC; a continuación, se ubica en orden ascendente por metal estos registros en aguas residuales sintéticas: Cr (III) (7,41 mg/g) < Mn (II) (8,01 mg/g) < Cr (VI) (13,48 mg/g) < Zn (II) (13,53 mg/g) < Pb (II) (24,10 mg/g).

Del mismo modo, en la tabla 3 del anexo B se reportan diferentes antecedentes para la remoción de Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II) usando residuos agrícolas (café, plátano y maíz) con los valores de la capacidad de máxima adsorción encontrados para cada metal (numeral 3.1 para Mn (II); 3.2 para Zn (II); 3.3 para Cr (III y VI); y 3.4 para Pb (II)). En la tabla 4 del anexo B se hace un comparativo de los datos identificados en la investigación con base en la capacidad de máxima adsorción por cada metal con la PC con los registros de residuos de café no modificados reportados por literatura. En este se observa que no aparecen referencias para Mn (II) y Cr (III), siendo esto muy importante en la presente investigación, puesto que se contribuiría al suministrar un aporte teórico, como se mencionó en el numeral 1.5.1 respecto al empleo de bioadsorbentes no convencionales sin modificación química. Caso contrario ocurrió para el Pb (II), el cual registra el mayor número de publicaciones.

4.2.1.7. Mezclas de bioadsorbentes más eficientes para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales sintéticas

Este apartado permite dar respuesta al numeral 1.5.4 sobre novedad e importancia de la investigación, dado que a partir de los resultados obtenidos en el numeral 4.2.1.6 para remoción de Cr (VI), se concluyó que los mejores bioadsorbentes fueron la PC y el SP. Por ese motivo, se emplearon mezclas en diferentes proporciones entre estos dos bioadsorbentes (ver Anexo M y Tabla 29).

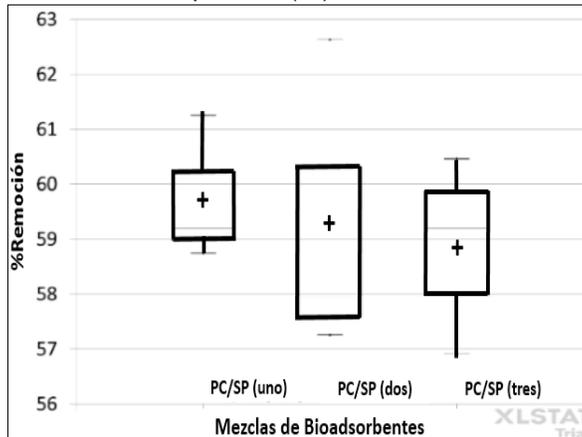
Tabla 30. Porcentajes de remoción de Cr (VI) en aguas residuales sintéticas con mezclas de bioadsorbentes (PC y SP)

Mezcla (g) muestra	pH (unidades de pH)	Vol. (mL)	%Remoción
SP: PC Mezcla uno 0,25 g/0,25g			59,13
SP: PC Mezcla dos 0,125g/0,25 g	2,0	25	59,28
SP: PC Mezcla tres 0,0825g/ 0,25 g			58,86

Fuente: Elaboración propia

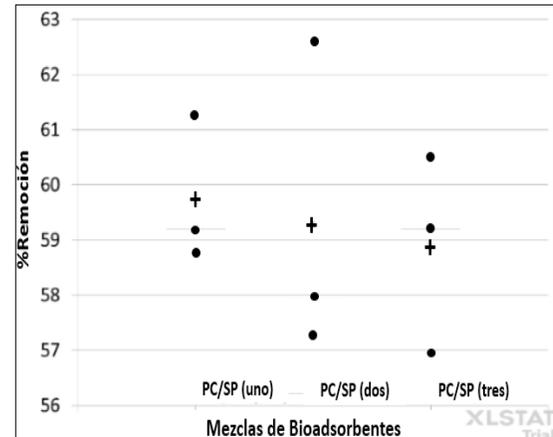
En la tabla 30 y en las gráficas 21 (*Box plots*) y 22 (Dispersigrama), se evidencia que al emplear diferentes proporciones (SP: PC 1:1, 1:2, y 1:3) de los bioadsorbentes con condiciones de temperatura °C ambiente, pH 2, volumen de solución 25 mL, agitación 100 RPM, tamaño de partícula 180 µm y tiempo de contacto de 105 minutos, los porcentajes de remoción fueron muy similares, es decir que al hacer este tipo de modificaciones no se mejora la remoción del contaminante, posiblemente porque la masa de la PC en esta mezcla se mantuvo constante aportando la misma cantidad de sitios activos ácidos grupos hidroxilos de la lignina sobre la superficie de este material. Entre tanto, dado que el SP presenta en su composición lignocelulósica el valor más bajo en lignina (ver numeral 4.2.1.4), este aportaría menos sitios activos para que se favorezca la adsorción con el Cr (VI), que a este pH 2 se encuentra como $(Cr_2O_7)^{2-}$ (ver numeral 4.2.1.6). Además, también se deduce que se disminuyó el porcentaje de remoción cuando el bioadsorbente (PC) se empleó de manera independiente, pasando del 87,94% al 59,73% en la proporción 1:1 de mezcla SP:PC, debido a que cuando se utilizó la PC independientemente, la masa utilizada fue el doble 0,5 g en comparación a la mezcla que se utilizó 0,25 g; es decir, se disminuyeron los sitios activos ácidos presentes en este material, lo cual redujo la remoción del contaminante.

Gráfica 21. *Box plots* comportamiento mezcla de bioadsorbentes para Cr (VI)



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 22. Dispersigrama para Cr (VI) con mezcla de bioadsorbentes



Fuente: Elaboración propia

4.2.1.8 Desorción de metales pesados Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II) en PC

La desorción de los metales pesados en la PC se realizó empleando el procedimiento descrito por Sánchez *et al.* (2012) (ver anexo A numeral 3.11), las soluciones se dejaron en agitación durante 9 días (ver Foto 13). Para ello, se utilizaron cinco soluciones entre ácidos fuertes, base fuerte y una sal orgánica.

Foto 13. Montaje de desorción de metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II) en pulpa de café con diferentes soluciones

Fuente: Captura propia



Tabla 31. Porcentaje de desorción de metales con pulpa de café

Metal	Porcentaje de desorción						EDTA 0,1 M	
	Ácidos			Bases				
	HCl 0,1 M		HNO ₃ 0,1 M		H ₂ SO ₄ 0,1 M		NaOH 0,1 M	
Cr (III)	15,88% Día 7	0,12 mg/g	37,80% Día 9	0,27 mg/g	66,84% Día 9	0,49 mg/g	36,98% Día 9	No aplica
Cr (VI)	28,65% Día 7	0,19 mg/g	No aplica		55,16% Día 9	0,37 mg/g	3,04% Día 7	35,04 Día 9
Mn (II)							21,17 % Día 9	
Zn (II)			No aplica				32,96 % Día 1	No aplica
Pb (II)							29,03 % Día 3	

NA. No se aplicaron ensayos de desorción para Mn (II), Zn (II), Pb (II) en ácidos y EDTA. Solo se hizo con Cr (III) y Cr (VI) contaminantes presentes en la etapa de curtido de las aguas residuales.

Como puede evidenciarse en la Tabla 31, la solución de ácido sulfúrico fue la más efectiva para la desorción de Cr (VI) y Cr (III) específicamente en el día 9 (ver Gráficas, Anexo N, numeral 3 y 4), en comparación a las demás soluciones.

4.2.2 Realizar una revisión bibliográfica de las tecnologías (convencionales y no convencionales) desde 1991 hasta 2018, empleadas en el sector de curtiembres para la remoción de Cr (III) y Cr (VI).

Esta actividad aparece reportada en el Anexo B, Tabla 1.

4.2.3 Emplear las técnicas de coagulación-floculación y precipitación química como tecnologías convencionales para la remoción de los diferentes metales pesados (Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI), Pb (II)) en aguas residuales sintéticas.

En la técnica de coagulación-floculación se emplearon tres coagulantes industriales, dos sales de aluminio (alumbre y PAC) y una sal de hierro (cloruro férrico). Mientras que, en la técnica de precipitación se empleó el hidróxido de sodio y cloruro de bario. Este último solo se utilizó para Cr (VI) referenciada por Juárez *et al.* (2005). Vale señalar que se emplearon estas sustancias químicas, porque son las más usadas dentro de los STAR. Los resultados de estos ensayos aparecen registrados en las Tablas 32 y 33.

Tabla 32. Resultados de la técnica de coagulación-floculación con los metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI), Pb (II)

Técnica coagulación- floculación	Metal				
	Mn (II)	Zn (II)	Cr (III)	Cr (VI)	Pb (II)
Alumbre					
PAC	No formación de floc (ver Fotos 14 y 15)				
Cloruro Férrico					

Evidencias Fotográficas

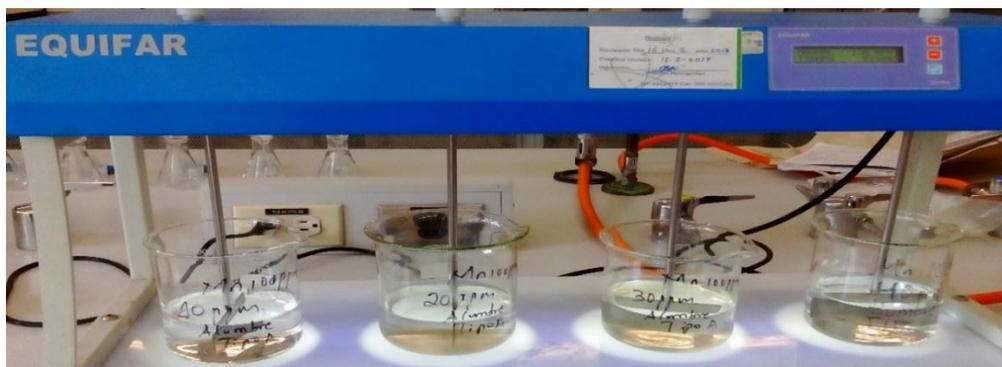


Foto 14. Ensayo de jarras con alumbre al 1% m/v en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.

Fuente: Captura propia

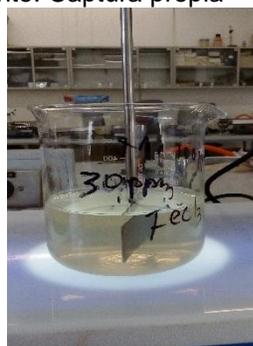


Foto 15. Ensayo de jarras con FeCl_3 al 1% m/v en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.

Fuente: Captura propia

Tabla 33. Resultados de la técnica de precipitación química con los metales Mn (II), Zn (II), Cr (III y VI) y Pb (II)

Técnica coagulación- floculación	Metal				
	Mn (II)	Zn (II)	Cr (III)	Cr (VI)	Pb (II)
NaOH	Precipitado color marrón (ver Foto 16)	Precipitado color blanco (ver Foto 17)	Precipitado color azul (ver Foto 18)	No precipitó a ninguna dosis (ver Foto 19)	Precipitado color blanco (ver Foto 20)
BaCl_2	No se realizó con estos metales			No precipitó	No se realizó con este metal

Evidencias fotográficas



Foto 16. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Mn (II). Equipo floculador EQUIFAR.

Fuente: Captura propia

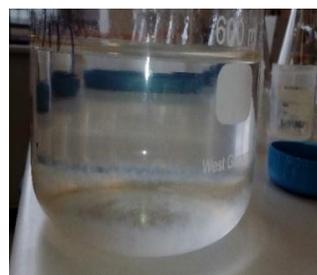


Foto 17. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Zn (II). Equipo floculador EQUIFAR.

Fuente: Captura propia



Foto 18. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Cr (III). Equipo floculador EQUIFAR

Fuente: Captura propia



Foto 19. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Cr (VI). Equipo floculador EQUIFAR

Fuente: Captura propia

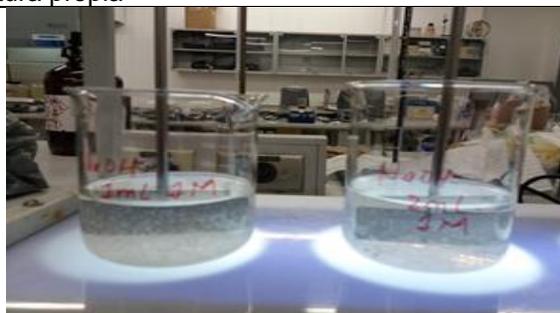


Foto 20. Ensayo de jarras con NaOH 1M en solución sintética de Pb (II). Equipo floculador EQUIFAR

Fuente: Captura propia

Al comparar los resultados de las tablas 32 y 33, se observa que, de las dos técnicas convencionales para la remoción de metales pesados, la más efectiva para Mn (II), Zn (II), Cr (III) y Pb (II) fue la de precipitación química con hidróxido de sodio. En otra instancia, para el ion Cr (VI) no se presentó ningún floc ni precipitado con las técnicas empleadas, según Álvarez *et al.* (2007) y Leyva (2007), se recomienda emplear metabisulfito de sodio para reducir el Cr (VI) a III luego precipitarlo para formar el $\text{Cr}(\text{OH})_3$ o $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Esto conlleva a incrementar los costos en el tratamiento.

Se debe aclarar que en la literatura se reportan otros agentes químicos que son utilizados para la remoción de metales pesados por la técnica de coagulación-floculación, tales como

el sulfato ferroso y sulfato férrico (Soto *et al.*, 2004). Los datos de porcentajes de remoción con hidróxido de sodio 1M, dosis óptima y costo para cada metal se relacionan en la Tabla 34 (ver Anexo O).

Tabla 34. Costo del tratamiento con NaOH para remoción de Mn (II), Zn (II), Cr (III) y Pb (II) por m³ de solución agua residual sintética

Metal	[] Inicial contaminante mg/L	Vol. (mL) solución	% Remoción	Dosis óptima	\$ NaOH*/m ³	
Mn (II)	100	250	97,51	1,5 mL	0,00024g/mL	21840
Zn (II)			99,66	1,4 mL	0,00022g/mL	20020
Cr (III)			54,67	2 mL	0,00032g/mL	29120
Pb (II)			99,34	1 mL	0,00016g/mL	14560

* El costo de NaOH es \$ 91000/kg del 99,9% pureza consultado en http://www.merckmillipore.com/CO/es/product/Sodium-hydroxide,MDA_CHEM-106462

En la Tabla 34 se reportan los costos para el tratamiento de cada metal, los cuales oscilaron desde \$14000 a \$29000 con NaOH /m³ en aguas residuales sintéticas que pueden variar cuando se emplean en aguas residuales industriales, dado que depende de la concentración de los metales en estas aguas. Estos costos en el tratamiento se consideran como una desventaja que presenta esta técnica convencional; además de la generación de lodos contaminados por estos metales, los cuales posteriormente se deben disponer en lugares específicos, según Kongsricharoern y Polprasert citado en Fu *et al.* (2011).

A continuación, se enuncian otras sustancias químicas que son empleadas como agentes químicos para llevar a cabo la precipitación de metales pesados como óxidos de calcio y magnesio, ácido sulfhídrico, polímeros orgánicos (1,3-bencenodiamidoethanotiolate; 1,3,5-hexahidrotiazinaditio carbamato), según Fu *et al.* (2011); bicarbonato de sodio, hidróxido de calcio de acuerdo con Ortiz (2015); bisulfito de sodio, tiosulfato de sodio y metabisulfito de sodio según Rodríguez (2011).

4.2.4 Emplear la tecnología no convencional, con el uso del bioadsorbente (PC) que presentó la mayor eficiencia en la remoción de cromo y la utilización de un híbrido entre la tecnología no convencional y convencional bioadsorción-precipitación química con aguas reales estudios de caso (aguas residuales industriales de la etapa de curtido del sector de curtiembres)

Para esta actividad se tuvieron en cuenta los resultados que se obtuvieron de la caracterización fisicoquímica del agua residual de la etapa de curtido de las curtiembres de San Benito, donde se observa que el cromo es el metal pesado que se encuentra en mayor concentración (ver Tabla 15). Por otra parte, también se emplearon los datos obtenidos de pH óptimo, cinética de adsorción y el bioadsorbente más eficiente para cromo en aguas residuales sintéticas, siendo en este caso la PC (ver Tabla 26). Con estos datos, se realizó un ensayo de jarras con cuatro tratamientos diferentes (ver Anexo P, Tabla 35 y Foto 21).

Tabla 35. Ensayo de jarras tratamiento no convencional e híbrido para la remoción de cromo en agua residual industrial proveniente de curtiembre.

Parámetros	Tratamientos				Res. 631 de 2015 MADS Art. 13
	Tratamiento 1 (Método no convencional Bioadsorción)	Tratamiento 2*(Híbrido Precipitación Química - Bioadsorción)	Tratamiento 3 (Híbrido Precipitación Química - Bioadsorción)	Tratamiento 4 (Híbrido Bioadsorción- Precipitación Química)	
pH ARI	3,54				Lim. Max 1,5 mg/L Cr
[Cr] mg/L Inicial en el ARI etapa curtido	1080.2				
[Cr] mg/L Final en el ARI etapa curtido	685,90	195,50	195,50	61,70	
% Remoción	36,51	81,90	81,90	94,28	
<i>Calificación del agua no aceptable</i>					

*El tratamiento 2 difiere del tratamiento 3 en ajustes de pH.

Como se observa en la tabla 35, en el tratamiento uno se realizó la bioadsorción (tratamiento no convencional) con la PC en este se obtuvo una remoción del 36,51%, el cual fue relativamente bajo. Lo anterior posiblemente se presentó bajo tres supuestos:

- La concentración inicial del cromo en el agua residual fue alta 1080 mg/L, haciendo que los sitios activos disponibles de la superficie de la PC se saturaran. Contrariamente, cuando las concentraciones del metal son bajas y se encuentran disponibles una gran cantidad de sitios activos permitiendo así que la remoción sea alta (ver Tabla 28) (Duarte *et al.*, 2009).
- El agua residual de curtido de la curtiembre presenta una “complejidad en la matriz e interferencias como sustancias orgánicas de origen animal y cationes de otros metales que interfieren con la efectividad de la unión de los sitios activos en la superficie de la PC” (Duarte *et al.*, 2009).
- Es importante identificar que compuesto químico emplean en la etapa de curtido en estas empresas, si son sales que presentan Cr (III) o Cr (VI), pues estos dos iones

Foto 21. Ensayo de jarras con el agua residual de la etapa de curtido de la curtiembre de San Benito



Fuente: Captura propia

presentan comportamientos diferentes según el pH. Como el agua residual presentó un pH de 3,54 inferior al pH_{pcc} 3,95 de la superficie de la PC, en estas condiciones se favorece la adsorción de Cr (VI), según resultados reportados en la tabla 26 y a su vez, se presenta una disminución en la adsorción de Cr (III).

Ahora bien, en el tratamiento dos y tres se empleó un híbrido entre el tratamiento convencional (precipitación química con NaOH) y no convencional (bioadsorción) obteniéndose remociones similares del 81,90%; esto se presentó porque en primera instancia se subió el pH del ARI a un pH 10 con el NaOH, el cual precipitó el Cr (III) como $Cr(OH)_3$ (ver Foto 22). Por consiguiente, se empleó la PC en la jarra 2, donde no hubo ajuste de pH, mientras que en la jarra 3 sí se presentó el ajuste a pH 5, pero en ambos casos el pH del agua residual fue superior al pH_{pcc} de la superficie de la PC, permitiendo que la adsorción de Cr (III) se favoreciera.

Foto 22. Precipitado obtenido $Cr(OH)_3$ Jarra 2 y 3.



Fuente: Captura propia

Foto 23. Precipitado obtenido jarra 4



Fuente: Captura propia

En el tratamiento cuatro el pH del ARI 3,54 estaba por debajo del pH_{pcc} lo cual hizo que no se favoreciera la adsorción de Cr (III) con la PC en este primer paso, posteriormente el Cr (III) restante se precipitó con NaOH (ver foto 23), por lo que se obtuvo una remoción del 94,28%, quedando el ARI con una concentración final del 61,7 mg/L de cromo. Con estos resultados, ninguna de las jarras cumplió con los límites máximos permitidos en el Artículo 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS; lo cual permite establecer que se deben realizar acciones de mejora sobre la jarra que fue más eficiente, en este caso, la jarra 4 (ver Anexo A, numeral 3.14).

Con relación al costo de este tratamiento, se involucran los generados en el transporte del residuo agrícola (PC) desde Caldas (Colombia) hasta la industria de curtiembres (ubicada en Bogotá), siendo este de 20 Kg/m^3 de ARI equivalente \$ 32333,3 (Servientrega S.A., 2019); y a su vez por el costo generado con la dosis óptima de NaOH equivalente a \$291200/ m^3 para un costo total de \$323533/ m^3 con este tratamiento.

Por lo mencionado, en la Tabla 36 se establecen las ventajas y desventajas de cada uno de los tratamientos.

Tabla 36. Ventajas y desventajas de las tecnologías no convencionales e híbridos (convencional con no convencional) en ARI de la etapa de curtido de las curtiembres

Tratamiento	Ventajas	Desventajas
	<ul style="list-style-type: none"> El bioadsorbente se puede reutilizar en varios ciclos No se generan lodos 	<ul style="list-style-type: none"> Biomasa contaminada con el metal

Uno convencional-bioadsorción)	(No	<ul style="list-style-type: none"> No se genera costos en la compra de reactivos químicos No es necesario el almacenamiento, los permisos para reactivos químicos controlados y la capacitación a los operarios en la manipulación de reactivos químicos corrosivos. 	<ul style="list-style-type: none"> Baja remoción cuando las concentraciones del contaminante son altas El costo de la implementación de esta tecnología radica en el consumo de energía de los equipos empleados.
Dos, tres y cuatro (Híbrido Tecnología no convencional Bioadsorción Precipitación Química)	–	<ul style="list-style-type: none"> Mayor remoción del contaminante El bioadsorbente se puede reutilizar en varios ciclos. 	<ul style="list-style-type: none"> Se generan lodos Se genera costos en la compra de reactivos químicos Es preciso el almacenamiento, los permisos para reactivos químicos controlados y la capacitación a los operarios en la manipulación de reactivos químicos corrosivos como el NaOH Biomasa contaminada con el metal.

Con los resultados de la tabla 35, se dedujo que, de todos los tratamientos, el más efectivo fue el número cuatro: híbrido (bioadsorción-precipitación química). Por lo tanto, a continuación, se presentan algunas acciones de mejora con respecto a este tratamiento.

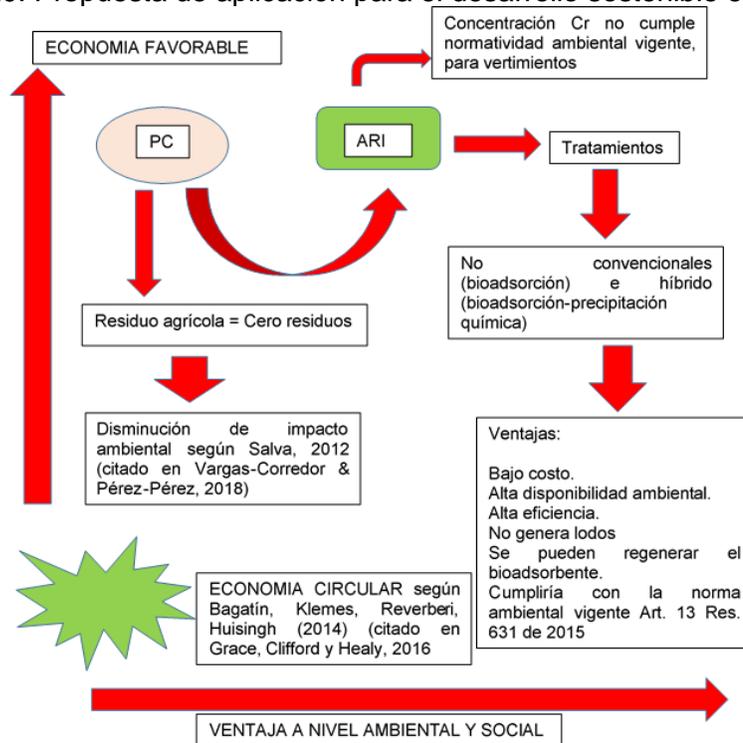
1. Realizar el tratamiento de las ARI de la etapa de curtido del sector de curtiembres, a aquellas industrias que tengan implementado actividades de producción más limpia, donde una de estas actividades sea el reúso de esta agua hasta 10 veces en el mismo proceso (Sánchez *et al.*, 2016). Esto originaría que el cromo presente en estas aguas se encuentre en una concentración más baja del metal, que haya menos consumo de agua y de productos químicos para el curtido.

Con lo anterior, se favorecería la adsorción del contaminante en la PC, dado que no se saturarían los sitios activos de la superficie de este. Posteriormente, se debe ajustar el pH del ARI para que este se encuentre por encima del pH_{pcc} 3,95 de la PC, para que se favorezca la adsorción del Cr (III). Seguido de esto, se procede a realizar la precipitación química con NaOH, para alcanzar a obtener valores de concentración de Cr por debajo de lo exigido en el Art. 13 de la Res. 631 de 2015 MADS.

2. Con la misma aclaración del numeral anterior, se emplearían ARI reusadas de la etapa de curtido de las curtiembres, con estas se realizaría un tratamiento de coagulación-floculación para reducir la materia orgánica, buscando clarificar el agua y luego se llevaría a cabo la propuesta enunciada en el numeral anterior, sobre ajustar pH al agua y emplear el tratamiento híbrido de la bioadsorción con el de precipitación química.

Cabe señalar que solo aparecen reportados cuatro artículos desde 2005 hasta 2018, donde se emplean híbridos entre tratamientos con tecnologías no convencionales y convencionales (ver Tabla 1, Anexo B). Por ende, los resultados obtenidos en esta investigación son muy importantes; dado que, se empleó un híbrido con tecnologías que aún no han sido reportadas (bioadsorción y precipitación química con aguas residuales reales). Con relación a lo anterior, esta propuesta de aplicación para el desarrollo sostenible en curtiembres permite establecer lo siguiente (ver Ilustración 20):

Ilustración 20. Propuesta de aplicación para el desarrollo sostenible en curtiembres



Fuente: Elaboración propia

4.3 Establecer aspectos de aplicación del desarrollo sostenible en la etapa de operación del STAR con la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) para las aguas residuales industriales de la etapa de curtido de las industrias de curtiembres.

Para llevar a cabo este objetivo de aplicación de desarrollo sostenible se desarrollaron dos actividades, la evaluación de impacto ambiental y la valoración cualitativa socioeconómica de la etapa de operación del STAR en el sector de curtiembres empleando la tecnología de bioadsorción, con la finalidad de mejorar a nivel económico, social y ambiental, de tal forma que también se dé cumplimiento a los ODS 3,9; 6,9; 8,8; 12,4 y 12.6. En la primera actividad, la evaluación del impacto ambiental se aplicó el método cuantitativo de Garmendia *et al.* (2005). A su vez, también se realizó una valoración cualitativa de tipo socioeconómico (Rodríguez, 2009) para concientizar y sensibilizar a los líderes de los sectores de las curtiembres de la implementación de la propuesta en sus industrias.

4.3.1 Evaluación de impacto ambiental

Según Garmendia *et al.* (2005), “la evaluación del impacto ambiental como una valoración de los impactos que se producen sobre el ambiente por un determinado proyecto”. A continuación, se describe la valoración del impacto ambiental generada para la propuesta de implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción con PC) en la operación del STAR, de las ARI en la etapa de curtido del sector de curtiembres.

1.3.1.1 Descripción de las actividades identificadas en la implementación de la propuesta en la etapa de operación del STAR.

Seguidamente, en la tabla 37 se realizó la matriz de identificación de impactos para cada actividad, puesto que según Conesa citado en León y Lopera (1999):

La descripción de las condiciones ambientales en el área del proyecto está enfocada a la evaluación del medio receptor con el objetivo de definir su estado actual o de referencia, con base en el cual será posible determinar las alteraciones potenciales que ocasionará la puesta en marcha del proyecto. Lo anterior, corresponde a procesos de caracterización del entorno físico-biótico y socioeconómico presente en el área de influencia del proyecto (p. 570).

Tabla 37. Matriz de identificación de impactos ambientales en las cuatro actividades implícitas para la implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción) con PC

Medio	Componente ambiental	Elemento ambiental	Impactos ambientales	Actividades			
				Selección, recolección y preparación de la PC proveniente de fincas cafeteras	Caracterización del ARI de la etapa de curtido del sector de curtiembres	Remoción del contaminante cromo en las aguas residuales	Desorción del contaminante cromo del bioadsorbente PC
Abiótico	Hídrico	Superficial	Variación en la disponibilidad del recurso hídrico superficial				
			Cambio en las propiedades físicas, químicas y bacteriológicas	X		X	
		Subterráneo	Cambio en las propiedades físicas, químicas y bacteriológicas	X			
			Variación en la disponibilidad del recurso hídrico subterráneo				
	Suelo	Suelo	Cambio en las propiedades fisicoquímicas y biológicas del suelo	X		X	

	Atmósfera	Aire	Modificación de la calidad del aire por gases de efecto invernadero (GEI)	X			
Biótico	Flora y fauna	Flora	Cambios en la estructura y composición florística				
		Fauna	Alteración del hábitat de las comunidades hidrobiológicas			X	
Paisaje	Paisaje	Paisaje	Cambios en la percepción de la calidad del paisaje	X		X	X
Sociocultural y económico	Social	Población	Activación de procesos migratorios				
		Calidad de vida	Variación de la percepción de la calidad de vida	X	X	X	X
		Dimensión económica	Cambio en la estructura y valor de la tierra		X	X	X
		Relación actores sociales	Variación en las relaciones internas comunitarias		X	X	X

Una vez identificadas las actividades que causan los impactos, se procedió a hacer la evaluación bajo los siguientes criterios:

Tabla 38. Criterios de evaluación de impactos ambientales para una valoración cualitativa simple según Garmendia *et al.* (2005).

Criterios		Significado
Signo (S)	+/-	Si es benéfico es positivo y si es perjudicial es negativo.
Acumulación	(A)	Simple. Cuando es individual sin consecuencias en la inducción de nuevos efectos, ni acumulación, ni sinergia. Acumulativo. Se prolonga en el tiempo e incrementa progresivamente. Sinérgico. Presencia de varios agentes.
Intensidad	(In)	Se considera como el grado de destrucción del factor ambiental. Intensidad total. La destrucción del factor es completa. Intensidad notable. La destrucción es elevada. Intensidad mínima. La destrucción es pequeña.
Extensión	(E)	Se entiende como área de influencia. Puede ser puntual, parcial y extenso.
Persistencia	(P)	Trata de las características del impacto con relación al tiempo. Persistencia permanente. Alteración indefinida en el tiempo. Permanencia temporal. Alteración no permanente en el tiempo.
Reversibilidad	(Rv)	A través de los procesos naturales se pueda eliminar el efecto. Efecto reversible. Aquel en el que la alteración que supone puede ser asimilada por el entorno de forma medible antes de cinco años. Efecto irreversible. Supone la imposibilidad de retornar por medios naturales.
Recuperabilidad	(Rc)	Donde la alteración se puede eliminar por la acción humana o pérdida total. Efecto recuperable. Aquél en que la alteración que supone puede eliminarse, bien por la acción natural o por la acción humana. Efecto Irrecuperable. Aquel en que la alteración o pérdida que supone es imposible de reparar o restaurar.

Tabla 39. Valores asignados a las características de cada impacto en una valoración cualitativa simple

Valoración cualitativa			
Signo		Acumulación (A)	
Impacto beneficio	+	Simple	1
Impacto perjudicial	-	Acumulativo	3
		Sinérgico	5
Extensión (E)		Intensidad (IN)	
Área de Influencia		Grado de destrucción	
Puntual	1	Baja	1
Parcial	2	Media	4
Extenso	3	Alta	8
Persistencia (P)		Reversibilidad (RV)	
Permanencia del Efecto		Medios naturales	
Temporal	1	Reversible	1
Permanente	3	Irreversible	3
Recuperabilidad (Rc)			

Medios humanos	
Recuperable	1
Irrecuperable	3

Fuente: Garmendia *et al.* (2005)

Ecuación: $Im = \pm (A + E + In + P + Rv + Rc)$.

Ecuación normalizada 1: $\pm ((|Im| - \text{Mínimo}) / (\text{Máximo} - \text{Mínimo}))$. El valor mínimo es considerado 6 y el valor máximo es 25.

Ecuación normalizada 2: $\pm (0,3 ((|Im| - \text{Mínimo}) / (\text{Máximo} - \text{Mínimo})) + 0,7$

Tabla 40. Importancia ambiental propuesta por autora según Garmendia *et al.* (2005)

Importancia ambiental	Valores ponderados ecuación normalizada 2
Muy alta	0,7 – 0,75
Alta	0,76 - 0,8
Media	0,8 – 0,9
Baja	0,9 – 1,0

Análisis de la propuesta de implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción)

En concordancia con Sánchez *et al.* (2016), al hacer una evaluación de impacto ambiental de ARI de la etapa de curtido empleando la metodología de Conesa-Fernández Vítora, la calificación cualitativa obtenida se encontró en un rango de 55-70, indicando que el impacto generado por este tipo de actividad se califica como severo, debido a la alta concentración de DBO₅, sólidos suspendidos totales y cromo en sus aguas residuales.

Con base en estos resultados, a continuación, se planteó la valoración cualitativa de la propuesta de implementación de la tecnología no convencional (bioadsorción con PC) en la operación del STAR de las ARI de la etapa de curtido del sector de curtiembres empleando la metodología de Garmendia *et al.* (2005), para observar el cambio positivo que puede originarse en función al ambiente (ver Tabla 38 *Criterios de evaluación de impactos ambientales para una valoración cualitativa simple* y Tabla 39 *Valores asignados a las características de cada impacto en una valoración cualitativa simple*). Para ello, se emplearon cuatro actividades (ver Anexo Q) con sus respectivas matrices de valoración y ecuaciones normalizadas 1 y 2.

Tal como se observa en las matrices analizadas, todos los valores de importancia ambiental obtenidos fueron positivos y al ser normalizados con la ecuación dos se obtuvieron datos de 0,76, el rango de calificación de importancia ambiental fue alto (ver Tabla 40). Adicional a ello, también se presenta que estas actividades afectan los medios abióticos, bióticos, paisajísticos, socioculturales y económicos. Lo anterior se debe a que, las aguas residuales de la etapa de curtido del sector de curtiembres al ser tratadas con la tecnología de bioadsorción con PC presentarían menos concentración de cromo en sus aguas, lo cual sería benéfico para todo el ecosistema, debido a que se evitarían los problemas de bioacumulación de este metal en la cadena trófica como bagre (*Ictalurus nebulosus*), ostras (*Crassostrea virginica*), el mejillón azul (*Mytilus edulis*) y la almeja del caparazón blando (Porras, 2010).

4.3.2 Valoración cualitativa socioeconómica

Para llevar la valoración cualitativa de tipo socioeconómica se emplearon los criterios propuestos por Rodríguez (2009) (ver Tablas 41 y 42).

Tabla 41. Valoración cualitativa de tipo socioeconómica

Criterios	Nivel de valoración				Peso	Constante
	Bajo	Medio	Alto	Muy alto		
Costo de Inversión (CI)			75		0,3	a
Costo de Operación y Mantenimiento (COM)		50			0,2	b
Grado de Complejidad (GC)		50			0,2	c
Área Requerida (A)			75		0,1	d
Impacto Ambiental (IA)			75		0,1	e
Generación de Subproductos (GS)			75		0,1	f
Participación Local (PL)			75		0,1	g
Valor	25	50	75	100	1	
Total					72,5%	

Ecuación 2. Índice de Tecnología Apropiada (ITA)

$$ITA = a * CI + b * COM + c * GC + a * d + e * IA + f * GS + g * PL$$

Tabla 42. Escala de valoración socioeconómica

Escala	Interpretación
0,0% – 20%	Pésimo
20% - 40%	Mala
40% - 60%	Regular
60% - 80%	Buena
80% - 100%	Excelente

Como puede observarse, la calificación obtenida a nivel socioeconómica fue del 72,5%, lo cual indica que la implementación de este tipo de tecnología de bioadsorción con PC es buena para ser aplicada en la etapa de curtido de la industria de las curtiembres. Lo anterior se debe a que de los siete parámetros evaluados dos de estos, se valoraron con una calificación media, los cuales fueron los de costo de operación y mantenimiento y grado de complejidad, dado que la PC al ser un residuo agrícola es de gran oferta ambiental en Caldas (Colombia) y no sería un residuo peligroso para manipular dentro del STAR.

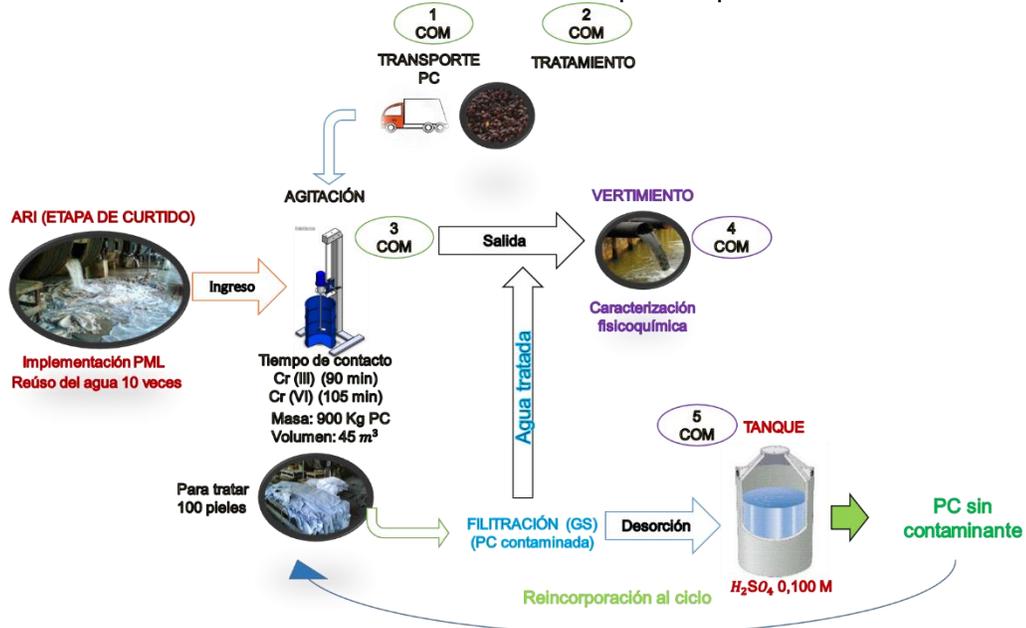
Los otros cinco parámetros se valoraron con 75, siendo así una categoría alta, entre los cuales se encuentran: costos de inversión, área requerida, impacto ambiental, generación de subproductos y participación local. Estos se obtuvieron porque al inicio de la implementación del STAR es necesario invertir presupuesto, a su vez también se requiere un área específica, la cual va a depender del volumen de agua que utilicen en las etapas, para que no se sigan trabajando en casas de familia como actualmente sucede con las pequeñas empresas ubicadas en San Benito (Bogotá); a nivel de impacto ambiental, al aplicar esta tecnología, las concentraciones de cromo se reducirían hasta cumplir con la normatividad ambiental vigente Art. 13 Resolución 631 de 2015, evitando los impactos negativos al ecosistema. Con respecto a la generación de subproductos, se obtendrá PC

contaminada con cromo, a la cual se le debe realizar la desorción con ácido sulfúrico 0,10 M, como se expuso en la tabla 31, para obtener un porcentaje de desorción del 66,84% a los 9 días de contacto; y por último, la participación local debe ser alta debido a que los operarios que van a estar a cargo del STAR deben recibir una capacitación previa para el buen funcionamiento del sistema (ver Ilustraciones 21 y 22).

Ilustración 21. Costos de inversión CI en la etapa de operación del STAR



Ilustración 22. Costos de mantenimiento en la etapa de operación del STAR



Conclusiones

1. La caracterización fisicoquímica de la etapa de curtido del agua residual de la industria de curtiembres provenientes de San Benito (Bogotá) y Villapinzón (Cundinamarca), demostró que sobrepasan el límite máximo permitido para cromo, según lo expuesto en el Artículo 13 de la Resolución 631 de 2015 MADS.
2. Es importante identificar para cada bioadsorbente las condiciones óptimas de bioadsorción (pH, temperatura, cantidad de biomasa, tamaño de partícula, tiempo de contacto y volumen del agua residual) para obtener la capacidad de máxima adsorción por metal y el mayor porcentaje de remoción de estos en aguas residuales sintéticas y reales.
3. La determinación del punto de carga cero del bioadsorbente (pH_{pcc}) es muy importante para la explicación de los mecanismos de adsorción entre el adsorbato (metal pesado) y el bioadsorbente. En la investigación, se plantearon posibles interacciones electrostáticas, quelación y resonancia de los grupos funcionales presentes en la superficie de la pulpa de café.
4. El orden de remoción de los metales con la pulpa de café fue Mn (II) 53,40 % < Zn (II) 63,56% < Cr (III) 75,66% < Pb (II) 76,15% < 87,94% Cr (VI) en condiciones específicas de pH, temperatura, tiempo de contacto, agitación, masa y tamaño de partícula del bioadsorbente en aguas residuales sintéticas, esto se debe probablemente a la presencia de la alta concentración de lignina y proteína en este residuo agrícola.
5. Se propone emplear un híbrido entre las tecnologías de tratamiento bioadsorción con pulpa de café y precipitación química con hidróxido de sodio, para la remoción de cromo en la etapa de curtido de las aguas residuales de la industria de curtiembres en Colombia; con esta aplicación, se lograría minimizar los impactos negativos al ambiente por este contaminante, se cumpliría con la normatividad ambiental vigente para vertimientos (Resolución 631 de 2015 MADS) y se alcanzaría a desarrollar las metas 3.9 y 6.9 de los objetivos 3 y 6 del Desarrollo Sostenible, Bienestar y Salud; Agua Limpia y Saneamiento.
6. Las mezclas de bioadsorbentes entre pulpa de café y seudotallo de plátano no aumentaron la remoción de cromo en las aguas residuales sintéticas, posiblemente porque disminuyeron los grupos hidroxilo presentes en la pulpa de café cuando se presentó la variación de masa entre los dos residuos agrícolas.
7. Se realizó la aplicación de una propuesta de desarrollo sostenible en la etapa de operación del STAR con la tecnología no convencional (bioadsorción), para el tratamiento de las aguas residuales en la etapa de curtido de la industria de curtiembres, en términos de la evaluación del impacto ambiental y de una valoración socioeconómica, obteniéndose calificaciones alta y buena, respectivamente.

Recomendaciones

1. Realizar ensayos experimentales con muestras reales de aguas residuales industriales que presenten Mn (II), Zn (II), Pb (II) y Cr (VI) en su composición, empleando la tecnología no convencional de bioadsorción con PC para realizar una comparación en términos de eficiencia con los resultados obtenidos con las aguas residuales sintéticas.
2. Emplear la tecnología no convencional bioadsorción con PC utilizando el lote (*batch*) estático y agitado, sistema en columna de flujos continuos o semi-continuos como lo propone Zhou *et al.* (citado en Valladares *et al.* (2016), para la remoción de los metales (Mn, Zn, Cr y Pb) en aguas residuales industriales.
3. Evitar que los residuos agrícolas se descarguen directamente en los suelos, para que estos no sean degradados por bacterias y se conviertan en sustancias húmicas que luego por escorrentía aguas abajo se utilicen como fuentes de abastecimiento en plantas de potabilización. Estas empresas, al emplear productos de cloro como hipocloritos y cloro gaseoso, pueden oxidar la materia orgánica presente en el agua superficial y cuando a estas se les realiza la desinfección, pueden producir los subproductos de desinfección, considerados en la actualidad como contaminantes emergentes, que a largo plazo en la población pueden originar diversas enfermedades.
4. En la realización de ensayos con mezclas de bioadsorbentes para mejorar la remoción de los metales pesados sería importante seleccionar residuos agrícolas que aportarán valores muy similares en lignina, con lo cual se podrían realizar las diferentes mezclas.
5. Incluir en el Decreto 2667 de 2012 y en la Sección 5 del Decreto 1076 de 2015 el cobro de tasa retributiva por vertimiento de metales pesados en aguas residuales industriales, dado que en la actualidad solo se cobra por parámetros de SST y DBO₅.
6. Para aumentar la eficiencia de los bioadsorbentes (PC, SP; TM) en la remoción de metales pesados es importante realizar las modificaciones químicas a estos materiales, empleando procesos de pirólisis o tratándolas con diferentes sustancias químicas ácidos o básicos reportados en literatura.
7. Es importante comparar la PC, con otros materiales lignocelulósicos que presenten alta composición de lignina en su pared celular y que, al mismo tiempo estos se hubiesen empleado para la remoción de metales pesados, para poder concluir que la lignina es el compuesto responsable de la remoción.
8. Realizar ensayos experimentales de los bioadsorbentes (PC, SP, TM) con otros contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en aguas residuales industriales como colorantes, contaminantes emergentes, plaguicidas y otros metales pesados diferentes a los propuestos en la presente tesis.

Reflexiones Finales

1. Con la presente investigación permite a los líderes del sector de curtiembres implementar este tipo de tecnologías no convencionales (Bioadsorción) en sus industrias, con el objetivo de cumplir con la normatividad ambiental para vertimientos en Colombia Art. 13 de la Resolución 631 de 2015 MDS y de esta forma, reducir los impactos ambientales negativos en los ecosistemas. A su vez, otra de las ventajas de aplicar este tipo de tecnología es cumplir con los ODS 3,9; 6,9; 8,8; 12,4 y 12.6. Al dar cumplimiento a lo anterior, pequeñas y medianas empresas, les permitirá seguir compitiendo y expandiéndose en el mercado, generando más empleos; pero con, la diferencia que ya no afectarían las fuentes hídricas y a la comunidad.
2. Con los resultados obtenidos en la presente tesis referente a la remoción de Mn (II), Zn (II), Cr (VI) y Pb (II) con los residuos lignocelulósicos (PC, SP, TM), estos se podrían implementar en STAR aplicando las tecnologías de bioadsorción.
3. Es importante, que la normatividad ambiental colombiana amplíe el cobro de tasas retributivas por sustancias de interés sanitario, las cuales aparecen en el artículo 20 del Decreto 1594/84 MAVDT.
4. Es importante, concientizar a los agricultores en suministrar una adecuada disposición de los residuos agrícolas; ya que, estos por su composición lignocelulósica pueden ser aprovechados en las industrias de distintas maneras y de esta forma se evitaría generar impactos negativos al ambiente como la generación de GEI, CEs y emisión de H₂S. Para ello, es necesario que el sector agrario, se una con universidades para generar investigaciones innovadoras que contribuyan a generar conocimientos en pro de la conservación de los recursos naturales. Por otro lado, al concientizar a los agricultores en la ideología de cero residuos, se buscaría una economía de tipo circular donde se presentaría un beneficio económico, social y ambiental.
5. Se recomienda primero realizar ensayos experimentales en aguas residuales sintéticas con un contaminante específico, para que luego con estos datos obtenidos sean aplicados a escala piloto y luego industrial en el diseño y construcción de un STAR.

Investigaciones Futuras y Líneas de Trabajo

Las investigaciones futuras están encaminadas a seguir investigando en la remoción de metales pesados en aguas residuales reales, empleando las tecnologías de bioadsorción con residuos agrícolas a escala piloto e industrial, para lograr que en nuestro país Colombia cada día se vean menos afectados la calidad de nuestras fuentes hídricas, nuestras especies acuáticas, los cultivos y lo más importante la salud de la población.

A nivel de la línea de trabajo aplicaría tecnologías no convencionales (bioadsorción) con residuos agrícolas en aguas residuales sintéticas y reales.

Limitantes del Trabajo

La limitante del trabajo se presentó en que no se llevó a cabo la realización de más número de réplicas por cada metal, en cada uno de los procedimientos; dado que, el costo por análisis para cada uno de estos por la técnica de espectrofotometría de absorción atómica es costosa, la cual hubiese permitido llevar a cabo un análisis estadístico más riguroso. Cabe indicar que, toda la investigación fue financiada por la investigadora.

Referencias bibliográficas

- Acosta, H., Barraza, C., & Albis, A. (2017). Adsorción de cromo (VI) utilizando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*) como biosorbente: Estudio cinético. *Ingeniería y Desarrollo*, 35(1), 58–76. Doi: <https://doi.org/10.14482/inde.35.1.8943>
- Acosta, I., López, V., Coronado, E., Cárdenas, J., & Martínez, V. (2010). Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de la Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*). *Biotecnología*, 14(3), 11–23.
- Acosta, I., Sandoval, P., Bautista, D., Hernández, N., Cárdenas, J., & Martínez, V. (2012). Bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara de Mamey (*Mammea americana L.*). *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 3(2), 1–9. Doi: <https://doi.org/10.1155/2010/676243>
- Acosta-Rodríguez, I., González, H., Moctezuma-Zárate, M., Cárdenas González, J., Martínez Juárez, V. (2012). Remoción de cromo (VI) en solución por la cáscara de naranja (*Citrus sinensis Osbeck*). *Tlatemoani*, 9, 93-98.
- Agbele, I. E. (2015). Adsorption of Selected Heavy Metals on Activated Carbon Prepared from Plantain (*Musa paradisiaca L.*) Peel. Ahmadu Bello University, Zaria Nigeria.
- Agencia de Noticias UN. (2010). Peces de Buenaventura están contaminados con mercurio: Noticias Agencia de noticias UNAL. Recuperado de: <http://agenciadenoticias.unal.edu.co/detalle/article/peces-de-buenaventura-estan-contaminados-con-mercurio.html>
- Agencia de Noticias UN. (2011). La bahía de Cartagena está contaminada con Mercurio: Noticias Agencia de noticias UNAL. Recuperado de: <http://agenciadenoticias.unal.edu.co/nc/detalle/article/la-bahia-de-cartagena-esta-contaminada-con-mercurio.html>
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR) (2016). Resúmenes de Salud Pública - Plomo (Lead). Recuperado de: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs13.html
- Ahalya, N., Kanamadi, R. D., y Ramachandra, T. V. (2010). Removal of hexavalent chromium using coffee husk. *International Journal of Environment and Pollution*, 43, 106. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2010.035917>
- Ahmad, T., & Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 206, 330–348. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.061>

- Ahmed, H. (2013). Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *J. Housing and Building National Research Center (HBRC Journal)*, 9, 276-282.
- Albis, A. R., Ortiz, J. D., y Martínez, J. E. (2017). Remoción de cromo hexavalente de soluciones acuosas usando cáscara de yuca (*Manihot esculenta*): experimentos en columna. *Inge Cuc.*, 13(1), 42–52. Doi: <https://doi.org/10.17981/ingecuc.13.1.2017.04>
- Alcaldía Mayor de Bogotá D.C. (2012). Guía de producción más limpia para el sector curtiembres de Bogotá. Enfoque en vertimientos y residuos. Bogotá. Recuperado de: <http://www.ambientebogota.gov.co/documents/24732/3987253/Guía+de+producción+n+más+limpia+para+el+sector+curtiembres+de+Bogotá.+Enfoque+en+vertimientos+s+y+residuos.pdf>
- Alexander, J. A., Surajudeen, A., Aliyu, E. N. U., Omeiza, A. U., y Ahmad Zaini, M. A. (2017). Multi-metals column adsorption of lead (II), cadmium (II) and manganese (II) onto natural bentonite clay. *Water Science and Technology*, 76(8), 2232–2241. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.391>
- Alhogbi, B. G. (2017). Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6(June), 21–25. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.06.004>
- Ali, A. (2017). Removal of Mn (II) from water using chemically modified banana peels as efficient adsorbent. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 7(II), 57–63. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.12.004>
- Ali, A., Saeed, K., y Mabood, F. (2016). Removal of chromium (VI) from aqueous medium using chemically modified banana peels as efficient low-cost adsorbent. *Alexandria Engineering Journal*, 55(3), 2933–2942. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.05.011>
- Almario, F., Mojica, P., Cuellar, S., Medina, C., y Mejia, C. (2014). Boletín Tecnológico Tratamiento de aguas residuales. Recuperado de: https://issuu.com/quioscosic/docs/boletin_tratamiento_aguas
- Alvarado-Alvarado, A.; Posada-Suárez, H.; Cortina-Guerrero, H. (2005). Castillo: nueva variedad de café com resistência a la roya. *Avances técnicos de Cenicafe* (337). Recuperado de: https://www.cenicafe.org/es/index.php/nuestras_publicaciones/consultaPDF/YXZ0MDMzNy5wZGY=
- Álvarez, A., Salgado, R., García, E., Dominguez, M., Granados Baeza, J., Aguirre Cruz, A., Mendoza, A. (2012). Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(4), 140–150. Doi: <https://doi.org/10.1111/0022-1082.00146>

Álvarez-Ayuso, E., García - Sánchez, A., y Querol X. (2007). Adsorption of Cr (VI) from Synthetic Solutions and Electroplating Wastewaters on Amorphous Aluminium Oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 142, (1), 191-198.

Anacafé (2013). Home. Recuperado de: <http://anacafe.org/>

Anastopoulos, I., Karamesouti, M., Mitropoulos, A. C., y Kyzas, G. Z. (2016). A review for coffee adsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.096>

Angarita, F. A. (2013). *Borra de café como material adsorbente para la remoción de cromo (III)* (Trabajo de grado). Universidad Libre, Bogotá, Colombia. Recuperado de: <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11292/BORRA%20DE%20CAF%20COMO%20MATERIAL%20ADSORBENTE%20PARA%20LA%20REMOCION%20DE.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ariza, L. B., Torres, L. J., y Blanco, D. A. (2016). Adsorption Kinetics of 2-Nitrophenol from Aqueous Solution on Activated Carbon. *Revista de Ciencias*, 20(2), 65–75.

Arroyave-Manco, J. C., Arboleda, J. C., Hoyos-Ayala, D. Á., y Echavarría-Isaza, A. P. (2018). LTA and FAU zeolites from coal combustion and residue by-products for Chromium removal application. *Revista DYNA*, 85(204), 150–160.

Artuz, L. A., Martínez, M. S., y Morales, C. J. (2011). Las industrias curtiembres y su incidencia en la contaminación del río Bogotá. *Isocuanta*, 1(1), 43–53. Recuperado de: <http://revistas.usantotomas.edu.co/index.php/isocuanta/article/view/1387>

Asociación Colombiana de Industriales del Calzado, el Cuero y sus Manufacturas (ACICAM). (2017). Presentación al Sector Curtiembres: Encuentro de buenas prácticas ambientales en curtiembres de San Benito (Bogotá). Recuperado de: <http://oab2.ambientebogota.gov.co/es/documentacion-e-investigaciones/resultados-busqueda/presentacion-al-sector-curtiembres>

Asiagwu, A. K. (2012). Sorption kinetics of Pb (II) and Cd (II) ions via biomass surface of plantain peel waste. *International Journal of Research and Reviews in Applied Sciences*, 13(November), 626–635.

ASTM International. ANSI/ASTM D1103-60: Method of Test for Alpha-Cellulose in Wood, 1960.

ASTM International. ANSI/ASTM D1106-56: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood, 2001.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., y Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Hindawi*, 1–11. Doi: <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

- Azouaou, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A., y Mokaddem, H. (2010). Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1–3), 126–134. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.014>
- Babu, R. R., Bhadrinarayana, N., Begum, K. M. S., y Anantharaman, N. (2007). Treatment of Tannery Wastewater by Electrocoagulation. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 42(2), 201–206.
- Bagali, S. S., Gowrishankar, B. S., y Roy, A. S. (2017). Optimization, Kinetics, and Equilibrium Studies on the Removal of Lead (II) from an Aqueous Solution Using Banana Pseudostem as an Adsorbent. *Engineering*, 3(3), 409–415. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.024>
- Baird, C. (2001). *Química Ambiental*. Barcelona, España: Reverté.
- Baker, D. B. (2014). Cuero, pieles y calzado. En *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo OIT*, 88.2-88.5.
- Barón, L. J. (2014). Evaluación de la cascarilla de café como material adsorbente para la remoción de iones plomo Pb^{2+} presente en soluciones acuosas. Universidad Libre. Recuperado de: <http://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11234/>
- Bermúdez, R. C., García, N., Serrano, M., Rodríguez, M. I., y Mustelier, I. (2014). Conversión de residuales agroindustriales en productos de valor agregado por fermentación en estado sólido. *Tecnología Química*, 34(3), 263–274.
- Bernal, I. (1998). *Análisis de alimentos*. (Academia Colombiana de Ciencias Exacta físicas y Naturales, Ed.) (2nd ed.). Bogotá, Colombia.
- Bhattacharya, P., Roy, A., Sarkar, S., Ghosh, S., Majumdar, S., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S. (2013). Combination technology of ceramic microfiltration and reverse osmosis for tannery wastewater recovery. *Journal of Water Resources and Industry*, 3, 48–62.
- Blanco, D. A., Giraldo, L., y Moreno, J. C. (2008). Adsorción de resorcinol desde solución acuosa sobre carbón activado. Relación isoterma de adsorción y entalpía de inmersión. *Revista Colombiana de Química*, 37(2), 203–216.
- Blandón, S., Blandón, M., y Torres, K. (2012). Validación de Ensilaje Elaborado a partir de Pulpa de Café como una Alternativa de Alimentación de ganado lechero en dos etapas de experimentación. En *Primer Congreso Cafetalero del Norte* (pp. 1–49). Nicaragua.
- Blandón-Castaño, G., Dávila-Arias, M., y Rodríguez-Valencia, N., Caracterización Microbiológica y Físicoquímica de la Pulpa de Café Sola y con Mucílago, en Proceso de Lombricompostaje. *Cenicafé*. 1999, 50(1), 5-23.

- Blinová, L., Sirotiak, M., Bartošová, A., y Soldán, M. (2017). Faculty of Materials Science and Technology in Trnava Review: Utilization of Waste from Coffee Production. *Research Papers*, 25(40), 91–102. Doi: <https://doi.org/10.1515/rput-2017-0011>
- Board of Investment of Sri Lanka. General standards criteria for the discharge of industrial effluents into inland surface waters (2011). Sri Lanka.
- Bonilla, S., y Usca, J. (2015). Utilización de Diferentes Niveles de Maíz de Desecho con Tusa Molida Más Melaza en la Alimentación de Cuyes. *Unemi*, 8, 1–6.
- Boonamnuyvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., y Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11–22. Doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00110-2)
- Bosnic, M., Buljan, J., y Daniels, R. P. (2000). Pollutants in tannery effluents. United Nations Industrial Development Organization. Recuperado de: https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Pollutants_in_tannery_effluents_0.pdf
- Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., y Aï't-Amar, H. (2009). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 3031–3039. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.005>
- Braham, J., y Bressani, R. (1978). Pulpa de café Composición, tecnología y utilización. Bogotá, Colombia: Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo (CIID).
- Buasri, A., Chaiyut, N., Tapang, K., Jaroensin, S., & Panphrom, S. (2012). Equilibrium and Kinetic Studies of Biosorption of Zn (II) Ions from Wastewater Using Modified Corn Cob. *APCBEE Procedia*, 3(May), 60–64. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2012.06.046>
- Bustamante, E. (2011). *Adsorción de Metales Pesados en Residuos de Café Modificados Químicamente* (Tesis de maestría). Universidad Autónoma de Nuevo León. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/2323/1/1080223849.pdf>
- Café en el Guadal (2018). Variedad Castillo. Recuperado de: <https://cafeenelquadal.com/venta-plantulas-castillo/>
- Calderón, C. (1985). Manual para la interpretación de espectros infrarrojos. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Calheiros, C., Rangel, A., y Castro, P. (2007). Constructed wetland systems vegetated with different plants applied to the treatment of tannery wastewater. *Water Research*, 41(8), 1790–1798.

- Cambar, D. A. (2014). Evaluación de la eficiencia de una columna empacada con desechos de plátano en la adsorción de Ni (II) presente en residuos líquidos industriales (Trabajo de grado). Universidad del Zulia.
- Cardona, M. G., Sorza, J. D., Posada, S. L., Carmona, J. C., Ayala, S. A., y Álvarez, O. L. (2002). Establecimiento de una base de datos para la elaboración de tablas de contenido nutricional de alimentos para animales. *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, 15(2), 240–246. Recuperado de: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3242962>
- Carreazo, D., García, L., Corredor, J., y Sastoque, J. (2017). Efectos en la salud asociados a la exposición ambiental a productos químicos generados en la industria del curtido en una población del barrio San Benito y su área de influencia durante el 2017. Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales U.D.C.A.
- Carreño, U. F. (2016). Diseño y evaluación de un biosistema de tratamiento a escala piloto de aguas de curtiembres a través de la *Eichhornia crassipes*. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 18(2), 74–81. Doi: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote.v18n2.52271>
- Carrillo, S., y Muñoz, C. (2014). Reutilización del agua residual de la operación de pelambre en el proceso productivo del cuero (Trabajo de grado). Universidad Santo Tomás.
- Castillo Corella, E., Acosta, Y., Betancourt, N. N., Castellanos, E., Matos, M., Cobos, V., y Jover, M. (2002). Utilización de la pulpa de café en la alimentación de alevines de tilapia roja Eduardo. *Revista AquaTIC*, 16, 1–7.
- Caviedes, D. I., Muñoz, R. A., Perdomo, A., Rodríguez, D., y Sandoval, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 13(1), 73–90.
- Cenicafé. (2004). Cartilla 1. Variedades de café sembradas en Colombia. Manizales, Colombia: Cenicafé
- Cenicafé. (2005). Manejo y aprovechamiento de productos derivados del beneficio del Café. Manizales, Colombia: Cenicafé
- Cenicafé. (2009). Producción de etanol a partir de los subproductos del café. Centro de investigaciones del café, Bogotá. Recuperado de: http://www.olade.org/wp-content/uploads/2015/11/S4-B2009-Nelson_Rodriguez-Colombia.pdf
- Central Leather Research Institute (CLRI). (2012). Tanning process: India. Recuperado de: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/6280/10/10_chapter_3.pdf

- Centro Nacional de Producción más limpia. (2004). Diagnóstico ambiental del sector curtiembre en Colombia. Colombia. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd30/anexo1.pdf>
- CEPAL SAMTAC. (2000). Informe nacional sobre la gestión del agua en Colombia. Sur América. Chile. Recuperado de: <https://www.cepal.org/samtac/noticias/documentosdetrabajo/5/23345/InCo00200.pdf>
- Cerino-Córdova, F. J., Díaz-Flores, P. E., García-Reyes, R. B., Soto-Regalado, E., Gómez-González, R., Garza-González, M. T., & Bustamante-Alcántara, E. (2013). Biosorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(3), 611–622. Doi: <https://doi.org/10.1007/s13762-013-0198-z>
- Chen, H., Zheng, J., Zhang, Z., Long, Q., y Zhang, Q. (2016). Application of annealed red mud to Mn²⁺ ion adsorption from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 73(11), 2761–2771. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.139>
- Chen, J., Tang, Y. Q., y Wu, X. L. (2012). Bacterial Community Shift in Two Sectors of a Tannery Plant and its Cr (VI) Removing Potential. *Geomicrobiology Journal*, 29, 226–235. Doi: <https://doi.org/10.1080/01490451.2011.558562>
- Chi, T., Zuo, J., y Liu, F. (2017). Performance and mechanism for cadmium and lead adsorption from water and soil by corn straw biochar. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 11(2), 15. Doi: <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0921-y>
- Chowdhury, M., Mostafaa, M. G., Biswas, T., Saha, A., Biswas, A., y Saha, A. (2013). Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Journal of Water Resources and Industry*, 3, 11–22.
- Cisneros, P. (2016). Corrientes Epistemológicas del Concepto Sustentabilidad y su Aplicación en las Ciencias Agropecuarias. *Ponencia 1er Congreso Nacional de Educación Ambiental para la Sustentabilidad*, 1–14.
- Confindustria Marche. (2015). Opportunities in the Leather sectors of Ethiopia. Ancona. Recuperado de: <http://confindustria.marche.it/MTF/Content/eventi/PresentationabouttheLeathersectorsinEthiopia.pdf>
- COCUPO (2017). Colombia: información general de este país. Recuperado de: <https://tierracolombiana.org/>
- Congreso de Colombia. Decreto Supremo N°003-2002. Colombia, 2002.
- Congreso de Colombia. Ley 373 de 1997. Colombia, 1997.

- Consejería de Presidencia y Portavoz del Gobierno Comunidad de Madrid. (2005). *Ley 10/1993, de 26 de octubre, sobre vertidos líquidos industriales al sistema integral de saneamiento*. Madrid. Recuperado de: http://www.madrid.org/wleg_pub/secure/normativas/contenidoNormativa.jsf?opcion=VerHtml&nmnorma=374&cdestado=P#no-back-button
- Consejo de Estado. (2014). Sentencia río Bogotá Consejo de Estado. Expediente N. 25000-23-27-000-2001-0479-01. Sala de lo contencioso - Administrativo Sección Primera. Colombia.
- Conte, M., y D'Elia, V. (2018). Desarrollo sostenible y conceptos “verdes”. *Revista Problemas del Desarrollo*, 192(49), 61–84.
- Córdoba, J., Salcedo, E., Rodríguez, R., Zamora, J., Manríquez, R., Contreras, H., Delgado, E. (2013). Caracterización y valoración química del olote: degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas. *Revista Latinoamericana de Química*, 41(3), 171–184.
- Coromoto, R. (2011). Manual para la valoración social de: impactos y daños ambientales de actividades agrícolas. *Fao*, 65–66. Recuperado de: <http://www.fao.org/3/a-ax364s.pdf>
- Corporación Autónoma Regional (CAR) (2006). Plan de ordenación y manejo de la cuenca hidrográfica del río Bogotá. Bogotá, Colombia.
- Cortés, W. G. (2013). Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos. *Revista de Tecnología*, 13(1), 39–44. Recuperado de: http://www.uelbosque.edu.co/sites/default/files/publicaciones/revistas/revista_tecnologia/volumen13_numero1/05_articulo3_rev-tec-vol13-num1.pdf
- Cortés, M. E., y Soto, O. B. (2016). Elaboración de una Bebida Alcohólica Usando Subproductos del Proceso de Beneficio del Café (Pulpa de Café). *Revista Nova*, 2(2), 44–49. Recuperado de: <http://revistas.sena.edu.co/index.php/rnova/article/view/619>
- Cuberos E., Rodríguez A. y Prieto, E. (2009). Niveles de Cromo y Alteraciones de Salud en una Población Expuesta a las Actividades de Curtiembres en Bogotá, Colombia. *Revista de Salud Pública*, 11(2), 278–289. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0124-00642009000200012>
- Cubides, P., y Ramírez, H. (2014). Adsorción de Cr VI sobre residuos de café. *Revista Mutis*, 4(2), 18–25. Doi: <https://doi.org/10.21789/22561498.953>
- Cuesta-Parra, D., Velazco-Rincón, C., & Castro-Pardo, J. (2018). Evaluación ambiental asociada a los vertimientos de aguas residuales generadas por una empresa de curtiembres en la cuenca del río Aburrá. *Revista UIS Ingenierías*, 17(2), 141–152. Doi: <https://doi.org/10.18273/revuin.v17n2-2018013>

- Da Fonseca, M. G., de Oliveira, M. M., y Arakaki, L. N. H. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 288–292. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.001>
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A. y 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. <https://doi.org/10.9790/5736-0313845>
- Damal, V. S., y Khanapure, V. U. (2017). Removal of Zinc Metal Ions from Electroplating Industrial Waste Water by Using Bio-Sorbent, 6495(7), 113–117.
- Dávila, T., Sánchez, N., Ordóñez, D., Muñoz, J., & Benítez, R. (2017). Evaluación de Residuos Agroindustriales como Biofiltros: Remoción de Cr (VI) en Efluentes de Curtiembres Sintéticos. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustria, Ediciones* (1), 49–58. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.18684/BSAA>
- Dávila-Guzmán, N. E., Cerino-Córdova, F. J., Loredó-Cancino, M., Rangel-Méndez, J. R., Gómez-González, R., y Soto-Regalado, E. (2016). Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column. *International Journal of Chemical Engineering*, 2016. Doi: <https://doi.org/10.1155/2016/9413879>
- Dávila-Guzmán, N. E., Cerino-Córdova, F., Soto-Regalado, E., Rangel-Méndez, J. R., Díaz-Flores, P. E., Garza-González, M. T., Loredó-Medrano, J. A. (2013). Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. *Clean - Soil, Air, Water*, 41(6), 557–564. Doi: <https://doi.org/10.1002/clen.201200109>
- De Martino, A., Iorio, M., y Capasso, R. (2013). Sustainable sorption strategies for removing Cr³⁺ from tannery process wastewater. *Chemosphere*, 92, 1436–1441. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.03.051>
- De Moraes Ferreira, R., Campista Domingues, A. L., Takase, I., y De Araujo Stapelfeldt, D. M. (2017). Studies of selective adsorption, desorption and reuse of chemically altered biomass produced from aquatic macrophytes for treatment of metal-containing wastewater. *Water Science and Technology*, 75(9), 2083–2093. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2017.090>
- Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE) (2017). Encuesta Nacional Agropecuaria ENA-2016. Bogotá: Boletín Técnico. Recuperado de: https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/enda/ena/2016/boletin_e na_2016.pdf
- Departamento Técnico Administrativo del Medio Ambiente (DAMA). Resolución 1074 de 1997. Colombia, 1997.

- Deghles, A., y Kurt, U. (2016). Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. *Journal of Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 104, 43–50.
- Díaz, M. I. (2013). Avances en el control de la contaminación por metales: nuevas metodologías de análisis y especiación metálica en sistemas acuáticos. Estudios en la Bahía de Algeciras (Tesis de doctorado). Universidad de Cádiz.
- Díaz-Martínez, J. A., & Granada-Torres, C. A. (2018). Efecto de las actividades antrópicas sobre las características fisicoquímicas y microbiológicas del río Bogotá a lo largo del municipio de Villapinzón, Colombia. *Revista de La Facultad de Medicina*, 66(1), 45–52. Doi: <https://doi.org/10.15446/revfacmed.v66n1.59728>
- Doménech, X y Peral, J. (2006). Química ambiental de sistemas terrestres. Barcelona, España: Reverté, S.A.
- Doula, M. K. (2006). Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system. *Water Research*, 40(17), 3167–3176. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.013>
- Duarte, E., Olivero, J., y Jaramillo, B. (2009). Remoción de cromo de aguas residuales de curtimientos usando quitosán obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*, XV(42), 290–295. Doi: <http://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/2679/1401>
- Durai, G., y Rajasimman, M. (2011). Biological Treatment of Tannery Wastewater-A review. *Journal of Environment AI Science and Technology*, 4(1), 1–17.
- Durán, A. (1941). Marcha analítica o sistemática para la determinación de cationes y aniones. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*; 4 (11).
- Durmaz, U., y Çiner, F. (2017). Treatability of Tannery Wastewater by Electrocoagulation Process. *Periodicals of Engineering and Natural Sciences*, 5(2), 245–250.
- El KHalfaouy, R., Elabed, A., Khallouk, K., El KNidri, H., Belaabed, R., Addaou, A., Lahsini, A. (2017). Microfiltration process for tannery wastewater treatment from a leather industry in Fez-Morocco area. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8(7), 2276–2281.
- Elizalde-González, M. P., Mattusch, J., y Wennrich, R. (2008). Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic. *Bioresource Technology*, 99(11), 5134–5139. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.023>
- El-Sayed, G. O., Dessouki, H. a., y Ibrahiem, S. S. (2011). Removal of Zn (II), Cd (II) and Mn (II) from aqueous solutions by adsorption on maize stalks. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 15(1), 8–21.

- Ente Provincial de Agua y Saneamiento del Gobierno de Mendoza. (1996). Resolución N° 35/96: Ente Provincial del Agua y Saneamiento. Argentina. Recuperado de: http://www.epas.mendoza.gov.ar/images/documentos/usuarios/Resolucion_35-96_Anexos_I_y_II_Pequeos_Operadores.pdf
- Environment Protection. (2003). Standards of effluent for use in Irrigation Regulations. Sudáfrica.
- Environment Performance Index (EPI) (2018). Global metrics for the environment. Recuperado de: <https://epi.envirocenter.yale.edu/>
- Environment Performance Index (EPI) (2018). Heavy Metals. Recuperado de: <https://epi.envirocenter.yale.edu/2018-epi-report/heavy-metals>
- Environment Performance Index (EPI) (2018). Results. Recuperado de: <https://epi.envirocenter.yale.edu/2018/report/category/hlt>
- Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M., y Duarte, M. (2011). Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia. Recuperado de: <https://bdigital.upme.gov.co/handle/001/1058>
- España, E., y Gamboa, N. (2001). Contaminación debida a la Industria curtiembre. *Revista de Química*, XV (1), 41–63.
- Eurostat Entrepreneurial Associations. (2011). Social and Environmental Report the European leather industry. Recuperado de: <http://www.euroleather.com/socialreporting/SER/EuropeanSocialandEnvironmentalReport2012.pdf>
- Fabbricino, M., Naviglio, B., Tortora, G., y d'Antonio, L. (2013). An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater. *Journal of Environmental Management*, 117, 1–6. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.12.012>
- Federación Nacional de Cafeteros. (2018). Composición Interna del Grano. Imágenes. Recuperado de: <https://www.federaciondefcafeteros.org/static/images/Composici%C3%B3n%20interna%20del%20grano.jpg>
- Federación Nacional de Cafeteros. (2004). Cartilla cafetera Cap. 22: Manejo y aprovechamiento de productos derivados del beneficio del café. Recuperado de: https://www.cenicafe.org/es/index.php/nuestras_publicaciones/cartillas/P5
- Federación Nacional de Cafeteros (2017). Mercado mundial cierra año cafetero con déficit de 1,1 millones de sacos. 85 Congreso Nacional de Cafeteros, p. 40. Recuperado de: https://www.federaciondefcafeteros.org/static/files/Periodico_CNC2017.pdf

- Federación Nacional de Cafeteros (2013). No hay diferencia significativa de calidad entre variedades Castillo y Caturra, según estudio. Recuperado de: <http://www.cafedecolombia.com/cci-fnc-es/index.php/comments/no-hay-diferencia-significativa-de-calidad-entre-variedades-castillo-y-catu/>
- Fettig, J., Pick, V., Oldenburg, M., y Phuoc, N. V. (2016). Treatment of tannery wastewater for reuse by physico-chemical processes and a membrane bioreactor. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(4), 420–428.
- Flórez, C.; Arias, J.; Maldonado, C.; Cortina, H.; Moncada, M.; Quiroga, J.; Molina, D.; García, J.; Duque, H. (2018). Variedades Castillo Zonales Resistencia a la roya con mayor productividad. *Avances técnicos de Cenicafe* (489). Recuperado de: https://www.cenicafe.org/es/index.php/nuestras_publicaciones/consultaPDF/QVZUMDQ4OUMucGRm
- Florilegius (2015). Ilustración de Maíz o *Zea Mays* por Hermann Koehler, 1887. Recuperado de: <https://www.alamy.es/foto-maiz-o-maiz-zea-mays-chromolithograph-tras-una-ilustracion-botanica-de-hermann-adolph-koehler-de-plantas-medicinales-editado-por-gustav-pabst-koehler-alemania-1887-102723228.html>
- Fonseca, R. A., y Giraldo, L. (2014). Estudio cinético de la adsorción de Ni (II) desde solución acuosa sobre carbones activados obtenidos de residuos de tuza de maíz (*Zea mays*). *AFINIDAD*, (567), 207–213.
- Fontalvo, A., & Marrugo, J. (2017). Metales pesados en sedimentos de la Cuenca Baja del río Magdalena, Colombia. *Memorias III Seminario Internacional de Ciencias Ambientales SUE-Caribe*, (2010), 67–70.
- Fu, F., y Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407–418. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Fundación SWISSAID (2013). Diagnóstico de maíces criollos de Colombia Región Andina Centro: Cundinamarca, Boyacá, Tolima, Huila Región Orinoquia: Meta, Casanare, Arauca. Recuperado de: https://www.swissaid.org.co/sites/default/files/Region%20Andina%20Centro%20y%20Orinoquia%20C3%ADa_1.pdf
- Garba, Z. N., Ugbaga, N. I., y Abdullahi, A. K. (2016). Evaluation of optimum adsorption conditions for Ni (II) and Cd (II) removal from aqueous solution by modified plantain peels (MPP). *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5(2), 170–179. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.03.001>

- García, E. (2013.). Variedades de café. Recuperado de: https://www.anacafe.org/glifos/index.php/Variedades_de_cafe#Caturra
- García, V. R., Borja, N., Guzmán, E., Yipmantin, A. G., y Maldonado, H. (2013). Equilibrio De Biosorción De Plomo (II) y Caracterización Mediante Ft-Ir Y Sem-Edax en Pectina Reticulada Proveniente de Cáscaras de Naranja. *Revista Sociedad Química de Perú*, 79(3), 256–264.
- Garmendia, A., Salvador, A., Crespo S, C., y Garmendia, L. (2005). Evaluación de Impacto Ambiental. Madrid: Prentice Hall.
- Garzón, J., Rodríguez-Miranda, J., y Hernández-Gómez, C. (2017). Aporte de la biorremediación para solucionar problemas de contaminación y su relación con el desarrollo sostenible. *Universidad y Salud*, 19(2), 309–318.
- Giraldo, L., y Moreno-Piraján, J. C. (2012). Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution. *E-Journal of Chemistry*, 9(2), 938–948. Doi: <https://doi.org/10.1155/2012/120763>
- Gisi, S. De, Lofrano, G., Grassi, M., y Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10–40. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
- Gomes, V., Coutinho, F. M. B., & Gomes, A. S. (2001). Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. *Química Nova*, 24(6), 808–818. Doi: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600019>
- Gómez, D. L., y Rodríguez, N. (2017). Cáscaras de frutas como bioadsorbentes: una alternativa para la remoción de metales pesados en agua residuales industriales. En *Aproximaciones teórico-prácticas al desarrollo sostenible* (Ediciones, pp. 117–138). México D.F.
- Gómez, C., & Díaz-Duque, J. A. (2013). Origen del concepto de desarrollo sostenible. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/304706733_Origen_del_concepto_de_de_sarrollo_sostenible
- Gómez-González, R., Cerino-Córdova, F. J., García-León, A. M., Soto-Regalado, E., Dávila-Guzmán, N. E., & Salazar-Rabago, J. J. (2016). Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 201–210. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.038>
- González, J. (2017). Partes de una planta de musáceas plátano producción vegetal. Recuperado de:

<http://produccionagricolavegetalunesur.blogspot.com/2017/04/partes-de-una-planta-de-musaceas.html>

- González-Pineda, B., Velásquez-Manzanares, M., Amador-Hernández, J., Ramírez-Fuentes, E., y Trujillo-Tapia, M. (2006). Efecto de la Aplicación del cromo en el crecimiento y producción de maíz (*Zea Mays*). Recuperado de: <https://docplayer.es/amp/50354823-Efecto-de-la-aplicacion-del-cromo-en-el-crecimiento-y-produccion-de-maiz-zea-mays.html>
- Goswami, S., y Mazumder, D. (2014). Scope of biological treatment for composite tannery wastewater. *International Journal of Environmental Sciences*, 5(3).
- Grace, M. A., Clifford, E., y Healy, M. G. (2016). The potential for the use of waste products from a variety of sectors in water treatment processes Maebh. *Journal of Cleaner Production*, 137, 788–802. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.113>
- Granda, D., Mejía, A., y Jiménez, G. (2005). Utilización de residuos de plátano para la producción de metabolitos secundarios por fermentación en estado sólido con el hongo *Lentinus crinitus*. VITAE, *Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 12(2), 13–20.
- Guarnizo-Franco, A.; Martínez-Yepes, P.; Pinzón-Bedoya, M. (2012). Azúcares del pseudotallo de plátano: una opción para la obtención de alcohol de segunda generación. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 10(1):39-51. Doi: <http://www.redalyc.org/pdf/903/90326398009.pdf>
- Guerrero, D. L., Pinta-Melo, J., Fernández-Izquierdo, P., Ibargüen-Mondragón, E., Hidalgo-Bonilla, S. P., & Burbano-Rosero, E. (2017). Eficiencia en la reducción de Cromo por una bacteria silvestre en un tratamiento tipo Batch utilizando como sustrato agua residual del municipio de Pasto, Colombia. *Rev Univ. Salud.*, 19(1), 102–115. Doi: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.22267/rus.171901.74>
- Guimarães, J. L., Frollini, E., Silva, C. G., Wypych, F., y Satyanarayana, K. G. (2009). Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, 30, 407–415. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.07.013>
- Hallberg, K. B., & Johnson, D. B. (2005). Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors. *Science of the Total Environment*, 338, 115–124. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.011>
- Hao, L., Wang, N., Wang, C., y Li, G. (2018). Arsenic removal from water and river water by the combined adsorption - UF membrane process. *Chemosphere*, 202, 768–776. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.159>
- Hernández, C.; Triviño, L. (2016). Evaluación de la capacidad de bioadsorción de Pb (II) y Cd (II) presentes en soluciones sintéticas independientes empleando retamo espinoso (*Ulex europaeus*) como adsorbente (Trabajo de grado), Universidad

Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá. Recuperado de:
<http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/3797/1/Hern%C3%A1ndezRodr%C3%ADguezCarolBrigitte2016.pdf>

- Hernández Rodríguez, M., Yperman, J., Carleer, R., Maggen, J., Daddi, D., Gryglewicz, G., Otero Calvis, A. (2018). Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1161–1170. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>
- Hernández, L., y Vit, P. (2009). El plátano un cultivo tradicional con importancia nutricional. *Revista Del Colegio de Farmacéuticos Del Estado Mérida*, 12, 11–14.
- Hernández, J, Figueroa, C., y Andrade, R. (2016). Calidad nutricional y degradabilidad ruminal de la planta del guineo negro (Musa AAA). *Agronomía Mesoamericana*, 27(2), 385. Doi: <https://doi.org/10.15517/am.v27i2.24394>
- Higuera, O. F., Flórez, L. C., y Arroyave, J. F. (2009). Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café. *Ingeniería e Investigación*, 29(2), 59–64.
- Ho, Y. S., y Mckay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- Hollmann, M. (2017). Construcción histórica del actual concepto de desarrollo y ambientales. *Ciencias Administrativas*, 5(10), 15–27.
- Houbron, E., Cano, V., Reyes, L. C., & Rustrian, E. (2007). En busca de una solución sustentable para el tratamiento de los desechos del café. *Gaceta Universidad Veracruzana*, (101). Recuperado de: https://www.uv.mx/gaceta/Gaceta101/101/ABCIencia/ABCIencia_08.htm
- ICONTEC Internacional. (2010). NTC 3903 Procedimiento para el ensayo de coagulación-floculación en un recipiente con agua o método de jarras. Colombia.
- IDEAM (2018). Reporte de avance del Estudio Nacional del Agua (ENA). Recuperado de: http://www.andi.com.co/Uploads/Cartilla_ENA_%202018.pdf
- Idowu, S. O., Oni, S. O., y Adejumo, A. A. (2011). Biosorption of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Biomass of Plantain (Musa paradisiaca) Peel Residue. *African Journal of Medicine and Medical Sciences*, 3, 22–27.
- Imran, Q., Hanif, M. A., Riaz, M. S., Noureen, S., Ansari, T. M., y Bhatti, H. N. (2012). Coagulation/Flocculation of Tannery Wastewater Using Immobilized Chemical Coagulants. *Journal of Applied Research and Technology*, 10(2).
- Inam, E. I., Etim, U. J., Akpabio, E. G., y Umoren, S. a. (2015). Simultaneous adsorption of lead (II) and 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride from aqueous solution by activated carbon prepared from plantain peels. *Desalination and Water Treatment*, 57(14), 1–14. Doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1010236>

- International Trade Centre. (2016). Leatherline: the information and bussiness portal for the leather industry. Recuperado de: <http://www.intracen.org/leatherline-portal/african-platform/zimbabwe/#tanning>
- Islam, B., Musa, A., Ibrahim, E. H., Sharafa, S. A., y Elfaki, B. M. (2014). Evaluation and Characterization of Tannery Wastewater. *Journal of Forest Products & Industries*, 3(3), 141–150.
- Italian Trade Commission. (2010). Indian Leather & Tanning Industry. India. Recuperado de: <http://italiaindia.com/images/uploads/pdf/leather-industry-in-india-2010.pdf>
- Izaquita, J.; Jaime, S.; Pinto, E.; Orduz, A. (2012). Curtiembre del Caribe LTDA. Recuperado de: <https://es.slideshare.net/andreorduz22/curtiembre-del-caribe-ltda-15493666>
- Jacob, J., Varalakshmi, R., Gargi, S., Jayasri, M. A., y Suthindhiran, K. (2018). Removal of Cr (III) and Ni (II) from tannery effluent using calcium carbonate coated bacterial magnetosomes. *Npj Clean Water*, 1.
- Jayaraman, G., & Sarangi, R. (2017). Removal of Copper from Water Using Biosorbents. *International Journal of Recent Trends in Engineering & Research (IJRTER)*, 03(05), 249–258. Doi: <https://doi.org/10.23883/IJRTER.2017.3219.D8RMM>
- Jeon, C. (2017). Adsorption and recovery of immobilized coffee ground beads for silver ions from industrial wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 261–267. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.034>
- Jia, D., y Li, C. (2015). Adsorption of Pb (II) from aqueous solutions using corn straw. *Desalination and Water Treatment*, 56(1), 223–231. Doi: <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.932714>
- Jiménez, P. (2016). 1. Interpretando las perspectivas del desarrollo sustentable. In *Desarrollo sustentable: de la teoría a la práctica* (pp. 7–13). Monterrey, México. Recuperado de: <http://eprints.uanl.mx/10921/1/LIBRO%20DESARROLLO%20SUSTENTABLE%20DE%20LA%20TEOR%C3%8DA%20A%20LA%20PR%C3%81CTICA.pdf>
- Juárez, A., Fuente, L. De, y Paulín, V. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Z n. *Ciencia Ergo Sum*, 12(2), 155–161.
- Juárez Ríos, J., Roa López, G., y Hernández Morales, S. (2017). REMOCION DE CROMO HEXAVALENTE EN SOLUCION ACUOSA POR PRECIPITACIÓN Y FLOCULACION. Recuperado de: <https://studylib.es/doc/4916627/remocion-cromo-hexavalente-en-solucion-acuosa-por-precipi...>
- Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., y Baba, Y. (2007). Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II). *Bioresource Technology*, 98(15), 2787–2791. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.040>

- Kaplan, D. (2013). Absorption and Adsorption of Heavy Metals by Microalgae. In Amos Richmond and Qiang Hu (Ed.), *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology* (2nd ed., pp. 602–611). Israel.
- Kathmandu Upatyaka Khanepani Limited, & Ministry of Urban Development Government of Nepal for the Asian Development Bank. NEP. (2013). Kathmandu Valley Wastewater Management Project. Nepal, Nepal. Recuperado de: <https://www.adb.org/sites/default/files/linked-documents/43524-014-nep-ieeeab.pdf>
- Khaton, J., & Hossain, D. (2015). Treatment of Tannery Wastewater using sludge process. Gazipur, Bangladesh. Recuperado de: http://www.duet.ac.bd/DUET_Old_Website/ce/template/IICSD2015/Environmental_Engineering/EE-011.pdf
- Kim, I.-S., Ekpeghere, K. I., Ha, S.-Y., Kim, B.-S., Song, B., Kim, J.-T., Koh, S.-C. (2014). Full-scale biological treatment of tannery wastewater using the novel microbial consortium BM-S-1. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 49, 355–364. Doi: <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.846707>
- Kumari, M., y Sharma, S. K. (2018). Integrating Bim in Railway Projects: Review & Perspectives for Morocco y Mena. *International Journal of Recent Scientific Research*, 9(3(C)), 24790–24810. Doi: <https://doi.org/10.24327/IJRSR>
- Kurt, U., Apaydin, Ö., y Gönüllü, M. (2006). A Research on treatability of leather industry wastewater by using electro-fenton process. *Environmental Engineering, Memorias E*. Recuperado de: <https://pdfs.semanticscholar.org/3391/acfba8aae17e5ae60356d237cdbacebe08f2.pdf>
- Lagos, L. K. (2016). Bioadsorción de cromo con borra de café en efluentes de una industria curtiembre local (Tesis de grado). Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Lara, J., Tejada, C., Villabona, Á., Arrieta, A., y Conde, C. G. (2016). Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao. *Revista ION*, 29(2), 113–124. Doi: <https://doi.org/10.18273/revion.v29n2-2016009>
- Larenas Uría, C., Andrango, D., y Inga, P. (2008). Estudio isotérmico de biosorción de plomo en aguas utilizando residuos vegetales. *La Granja Revista de Ciencias de la Vida*, 8(2), 3–8.
- Latorre, D. (2014). Diagnóstico ambiental y programa de control y seguimiento al sector de curtiembres del barrio San Benito de la ciudad de Bogotá (Tesis de maestría). Universidad de la Salle.
- Lederpiel. (2017). La industria de la curtiembre en Brasil. Recuperado de: <http://lederpiel.com/informe-cuero-brasil/>

- Legislación secundaria del Ministerio de Ambiente de Guayaquil. (2004). Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua. Guayaquil. Recuperado de: <http://www.industrias.ec/archivos/CIG/file/CARTELERA/ReformaAnexo28feb2014F/INAL.pdf>
- León, J., y Lopera, G. (1999). Propuesta metodológica para la evaluación de impacto ambiental a partir de diferentes métodos específicos. *Rev. Fac. Nac. Agron. Medellín*, 52(2), 565–597.
- Leyva-Ramos, R. (2007). Capítulo V Importancia y Aplicaciones de la Adsorción en fase líquida. En *Sólidos Porosos*, Universidad de los Andes, pp. 155–207, Bogotá, Colombia.
- Leyva (2007). Citado en Moreno. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida. En *Sólidos Porosos*. Publisher: Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia, 2007, 155–207
- Liu, W., Zhang, C., Gao, P., Liu, H., Song, Y., & Yang, J. (2016). Advanced treatment of tannery wastewater using the combination of UASB, SBR, electrochemical oxidation and BAF. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92(3).
- Lofrano, G., Meric, S., Balci, G. E. Z., & Orhon, D. (2013). Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*.
- Londoño, L. F., Londoño, P. T., y Muñoz, F. G. (2016). Los Riesgos de los Metales Pesados en la Salud Humana y Animal. *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145–153. Doi: [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)
- Lopes, G. (2012). Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias. Universidade Federal de Santa Catarina. Recuperado de: <http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0749-24185-143375.pdf>
- Mahindrakar, K. V., y Rathod, V. K. (2018). Utilization of banana peels for removal of strontium (II) from water. *Environmental Technology and Innovation*, 11, 371–383. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.06.015>
- Mahmood-ul-Hassan, M., Suthor, V., Rafique, E., y Yasin, M. (2015). Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(2). Doi: <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4258-8>
- Malaver, A. F. (2013). Evaluación de un humedal artificial de flujo superficial empleando curtiembres, lenteja de agua (*Lemna minor*) para el tratamiento de aguas residuales generadas por la industria de curtiembres (Trabajo de grado), Universidad Libre. Recuperado de:

[https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/9999/Evaluaci%C3%B3n%20de%20un%20Humedal%20artificial%20de%20flujo%20superficial%20empleando%20lenteja%20de%20agua%20\(Lemna%20minor\)%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/9999/Evaluaci%C3%B3n%20de%20un%20Humedal%20artificial%20de%20flujo%20superficial%20empleando%20lenteja%20de%20agua%20(Lemna%20minor)%20.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

- Malik, S. R., Awan, B. A., Khan, W. A., Islam, Z. U., Mukhtar, A., y Shafiq, U. (2017). Coagulation Flocculation Based Biological Treatment of Tannery Industry Wastewater using Potash Alum and Drewfloc (2017). *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 4(1), 71-75.
- Mallampati, R., Tan, K. S., y Valiyaveetil, S. (2015). Utilization of corn fibers and luffa peels for extraction of pollutants from water. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 103, 8–15. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.027>
- Manuel, J., Vigneshwasran, C., Annadurai, S. y Prakash, B. (2016). Algal biosorption of heavy metals. Capítulo 5 en: *Environmental Sustainability using Green Technologies*: CRC publishers. Recuperado de: https://www.researchgate.net/publication/305995724_Algal_biosorption_of_heavy_metals
- Marín, R. (2003). Colombia: potencia hídrica. Sociedad Geográfica Colombiana. Recuperado de: <https://www.sogeocol.edu.co/documentos/06colo.pdf>
- Martínez, C. (2017). ¿Cuáles son los ríos más importantes de Colombia? Recuperado de: <https://www.lifeder.com/rios-colombia-importantes/>
- Martínez, S., y Romero, J. (2018). Revisión del estado actual de la industria de las curtiembres en sus procesos y productos: un análisis de su competitividad. *Rev.Fac.Cienc.Econ*, 26(1), 113–124. Doi: <https://doi.org/10.18359/rfce.2357>
- Mayta, R., y Mayta, J. (2017). Remoción de cromo y demanda química de oxígeno de aguas residuales de curtiembre por electrocoagulación. *Revista de la Sociedad Química Del Perú*, 83(3), 331–340. Doi: http://www.scielo.org.pe/scielo.php?pid=S1810-634X2017000300008&script=sci_abstract
- Mazzeo, M. (2010). Aprovechamiento Industrial de Residuos. *Educación en Ingeniería*, 128–139. Doi: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.26507/rei.v5n9.14>
- Medio Ambiente. (2018). Colombia ocupa el puesto 42 en escalafón ambiental de todo el mundo. *El Tiempo*. Recuperado de: <https://www.eltiempo.com/vida/medio-ambiente/colombia-ocupa-el-puesto-42-en-escalafon-ambiental-de-todo-el-mundo-175254>
- Medio Ambiente. (2018). Colombia ocupó puesto 42 en ranquin ambiental a nivel mundial. *El Espectador*. Retrieved from <https://www.elespectador.com/noticias/medio-ambiente/colombia-ocupo-puesto-42-en-ranquin-ambiental-nivel-mundial-articulo-735355>

- Mejía, M. (2018). Análisis actual y futuro para el sector del agua en Colombia por Asociación Colombiana de Ingeniería sanitaria y ambiental (ACODAL). En III Congreso internacional en Tecnologías limpias. Bogotá, Colombia.
- Mera Córdoba, J. A., Espinosa Narváez, G. S., y Murillo Arango, W. (2018). Remoción de Cr VI en residuos líquidos de laboratorios de servicios analíticos por fotocatalisis heterogénea y bioadsorción. *Revista Producción + Limpia*, 13(1), 30–42.
- Mijaylova, P., Moeller, G., y Juárez, M. (2004). Alternative treatment strategy for tannery water reuse and material recovery. *Journal of Water Science and Technology*, 50(2), 121–130.
- Ministerio de Ambiente Ecuador (2011). La Industria de los Cueros (a base de sales de Cromo, con Agentes Vegetales). Estudio para Conocer los Potenciales Impactos Ambientales y Vulnerabilidad Relacionada con las Sustancias Químicas y Tratamiento de Desechos Peligrosos en el Sector Productivo del Ecuador, 127–247. Recuperado de: <http://www.ambiente.gob.ec/proyecto-saicm/>
- Ministerio de Ambiente Salud y Energía de Costa Rica. (2007). Reglamento de Vertido y Reúso de Aguas Residuales No 33601-MINAE-S. Costa Rica. Recuperado de: <http://www.regenciaquimica.ucr.ac.cr/sites/default/files/33601-s-minae.pdf>
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 3440 de 2004 (2004). Colombia. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/BosquesBiodiversidadyServiciosEcosistemas/pdf/Normativa/Decretos/dec_3440_211004.pdf
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 4741 de 2005 (2005). Colombia. Recuperado de: <http://www.corpocaldas.gov.co/publicaciones/1524/02-28/Decreto4741de2005.pdf>
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 4728 de 2010 (2010). Colombia. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/decretos/2010/dec_4728_2010.pdf
- Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial. Decreto 3930 Usos del Agua y Vertimientos (2010). Colombia. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/decretos/2010/dec_3930_2010.pdf
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS) y Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 631 de 2015 (2015). Colombia, Colombia. Recuperado de: http://www.aguasdebuga.net/intranet/sites/default/files/Resolución_0631_de_2015-Calidad_vertimientos.pdf

- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADS). Decreto 1076 de 2015 (2015). Colombia. Recuperado de: <http://parquearvi.org/wp-content/uploads/2016/11/Decreto-1076-de-2015.pdf>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Decreto 2667 de 2012 (2012). Colombia. Recuperado de: <http://www.suin-juriscal.gov.co/viewDocument.asp?id=1478824>
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución 631 de 2015 (2015). Colombia. Recuperado de: http://www.aguasdebuga.net/intranet/sites/default/files/Resolución_0631_de_2015-Calidad_vertimientos.pdf
- Ministerio de ambiente y Desarrollo Sostenible. Resolución número 1207 DE 2014, julio 25 § (2014). Colombia. Recuperado de: http://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/normativa/Res_1207_2014.pdf
- Ministerio de ambiente y Desarrollo Sostenible. Decreto 50 de 2018 (2018). Recuperado de: <http://es.presidencia.gov.co/normativa/normativa/DECRETO%2050%20DEL%2016%20ENERO%20DE%202018.pdf>
- Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales de Guatemala. (2005). Reglamento de descargas de aguas residuales a cuerpos receptores: Acuerdo Gubernativo No. 66-2005. Guatemala.
- Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales. Acuerdo Gubernativo No. 66-2005 (2005). Guatemala.
- Ministerio de Justicia Peruano, y Sistema Peruano de Información Jurídica. Decreto Supremo No 003-2002-Produce (2004). Perú, Perú. Doi: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Ministerio de Salud El Salvador. (1996). Norma Salvadoreña: aguas residuales descargadas a un cuerpo receptor. El Salvador.
- Ministerio de Salud y Energía de Costa Rica. (1997). Reglamento de vertido y reúso de aguas residuales. Costa Rica. Recuperado de: <http://www.siaqua.org/sites/default/files/documentos/legislacion/26042.pdf>
- Ministerio de Salud y Ministerio de Ambiente y Energía. Reglamento de vertido y reúso de aguas residuales (2007). Costa Rica. Recuperado de: <http://www.regenciaquimica.ucr.ac.cr/sites/default/files/33601-s-minae.pdf>
- Ministerio de Vivienda Ciudad y Territorio. Decreto 1287 del 10 de julio de 2014 (2010). Colombia. Recuperado de: <http://www.minvivienda.gov.co/Decretos%20Vivienda/1287%20-%202014.pdf>

- Ministry of Social Security National Solidarity and Environment and Sustainable Development (Environment and Sustainable Development Division). (2003). Standards for Effluent Discharge Regulations. Republic of Mauritius.
- Molina, N., Aguilar, P., & Cordovez, C. (2010). Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia & Tecnología Para La Salud Visual y Ocular*, 8(1), 77–88. Doi: <https://doi.org/10.19052/SV.831>
- Monroy Ávila, F. (2018). Remoción de cromo en aguas residuales mediante bioadsorbentes (naranja y salvado de trigo) en la curtiembre Rodríguez Melo municipio de Villapinzón (Tesis de maestría). Universidad Manuela Beltrán.
- Morales, N. B., y Acosta, G. E. (2011). Empleo de la electrocoagulación como método para remoción de cromo en aguas residuales de origen galvánico. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 7(1), 116–125.
- Moreno, A., & Granada, J. (2012). Intoxicación por plomo: diagnóstico diferencial de dolor abdominal crónico. Reporte de caso y revisión de tema. *Univ. Médica Bogotá* (Colombia), 53(2), 199–207. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=231024382008>
- Moreno, A., Figueroa, D., y Hormaza, A. (2012). Diseño estadístico para la remoción eficiente del colorante rojo 40 sobre tusa de maíz. *Producción + Limpia*, 7(2), 9–19.
- Moreno, P. (2014). Informe final de ejecución del diagnóstico preliminar y de la formulación de una solución de tratamiento de aguas residuales para pequeños talleres artesanales de cuero en el municipio de Villapinzón. Recuperado de: <https://repositorio.artesanasdecolombia.com.co/bitstream/001/3659/1/INST-D%202014.%20293.pdf>
- Moya, M., Durán, M., & Sibaja, M. (1992). Obtención de Lignina y Celulosa de Residuos de Maíz. *Uniciencia*. Doi: <https://revistas.una.ac.cr/index.php/uniciencia/article/view/5452>
- Municipio de Chocontá. Decreto No. 032 de 2017 (2017). Colombia. Recuperado de: <http://chocontacundinamarca.micolombiadigital.gov.co/normatividad/decreto-n-032-del-24-de-mayo-de-2017>
- Naga, A., Reddy, D. S., Kumar, G. S., Ravindhranath, K., & Krishna Mohan, G. V. (2018). Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent. *Journal of Environmental Management*, 218, 602–612. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.091>
- Nascimento, R. F., Lima, A. C. A., Vidal, C. B., Melo, D. Q., & Cabral Raulino, G. S. (2014). Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará* (UFC). Doi: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>

- Naumczyk, J., y Rusiniak, M. (2005). Physicochemical and Chemical Purification of Tannery Wastewaters. *Pol. J. Environ. Stud.*, 14(6), 789–797.
- Nethaji, S., Sivasamy, A., y Mandal, A. B. (2013). Preparation and characterization of corn cob activated carbon coated with nano-sized magnetite particles for the removal of Cr (VI). *Bioresource Technology*, 134, 94–100. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.012>
- Netzahuatl-Muñoz, A. R., Cristiani-Urbina, M. C., y Cristiani-Urbina, E. (2010). Estudio cinético de la remoción de cromo hexavalente y de cromo total por la corteza del árbol del pirul. *Revista Cubana de Química*, XXII (3), 3–8.
- Nordberg, G. (1998). Capítulo 63. Metales: Propiedades Químicas y Toxicidad. In Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo OIT (Vol. II, pp. 1–76). Recuperado de: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>
- Noriega, A., Silva, R., y García, M. (2009). Composición química de la pulpa de café a diferentes tiempos de ensilaje para su uso potencial en la alimentación animal. *Zootecnia Trop*, 27(2), 135–141. Doi: <http://www.bioline.org.br/pdf?zt09016>
- Olmedo, M. T. (2008). Subproductos de la desinfección del agua por el empleo de compuestos de cloro. Efectos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 8, 335–342. Doi: [http://www.salud-publica.es/secciones/revista/revistaspdf/bc51018bc59c356_Hig.Sanid.Ambient.8.335-342\(2008\).pdf](http://www.salud-publica.es/secciones/revista/revistaspdf/bc51018bc59c356_Hig.Sanid.Ambient.8.335-342(2008).pdf)
- Opeolu, B. O. B., y Fatoki, O. S. O. (2012). Dynamics of zinc sorption from aqueous matrices using plantain (*Musa sp.*) peel biomass. *African Journal of Biotechnology*, 11(68), 13194–13201. Doi: <https://doi.org/10.5897/AJB11.3725>
- Orozco, Y., Torres, H., & Triana, S. (2016). Estudio de pre- factibilidad del proyecto: Ampliación de capacidad de planta en la Tenería PIELC S.A.S, Pyme dedicada al curtido de cuero en el Sector de San Benito Bogotá (Trabajo de grado). Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Recuperado de: http://repository.udistrital.edu.co/bitstream/11349/4529/1/Proyecto_de_grado.pdf
- Ortiz M., D. C., & Arévalo G., N. E. (2014). El Desarrollo Sostenible y Desarrollo Sustentable: Concepto, Uso y Pertinencia. Universidad La Gran Colombia (UGC). Recuperado de: <http://www.aeca1.org/xviiencuentroaeca/comunicaciones/113h.pdf>
- Ortiz, N. E. (2013). Recuperación y reutilización de cromo de las aguas residuales del proceso de curtido de curtiembres de San Benito (Bogotá), mediante un proceso sostenible y viable tecnológicamente (Tesis de maestría). Universidad de Manizales.

- Ortiz, N. E., y Carmona, J. C. (2015). Aprovechamiento de cromo eliminado en aguas residuales de curtiembres (San Benito, Bogotá), mediante tratamiento con sulfato de sodio. *Revista Luna Azul*, (40), 117–126.
- Osorio, J. (2007). El río Tunjuelo en la historia de Bogotá, 1900-1990. Bogotá.
- Ovando, M. (2011). Estudio de la demanda de cloro en muestras sintéticas de ácidos húmicos después de un proceso fotocatalítico empleando un colector parabólico compuesto. Universidad de Quintana Roo.
- Pabón, J. C., y Rosas, W. A. (2016). Determinación de la eficiencia de adsorción de la cáscara de café y cáscara de papa en la remoción de Cr (VI) presente en aguas residuales provenientes de una curtiembre de pandiaco (Trabajo de grado). Universidad Nacional Abierta y a Distancia - UNAD.
- Pacheco, M. E., Pimentel, J. P., & Roque, W. F. (2010). Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica* L.). *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 76(3), 279–292.
- Pájaro, Y., y Díaz, F. (2012). Remoción de cromo hexavalente de aguas contaminadas usando quitosano obtenido de exoesqueleto de camarón removal. *Revista Colombiana de Química*, 41(2), 283–297.
- Palomino, C. C., Vargas Parker, R., y Visitación Figueroa, L. (2016). Aprovechamiento de pelos de vacuno del proceso de pelambre enzimático de las curtiembres en la remoción de plomo. *Revista Sociedad Química de Perú*, 82(2), 183–195.
- Panizza, M., y Cerisola, G. (2004). Electrochemical Oxidation as a Final Treatment of Synthetic Tannery Wastewater. *Journal Environ. Sci. Technol.*, 38(20), 5470–5475.
- Papa, E. F. (2017). Batch and Fixed Bed Column Studies on Cadmium (I) and Lead (II) Adsorption from Aqueous Solution by Coffee Pulp Biochar. 5th International Conference on Civil, Architecture, Environment and Waste Management (CAEWM-17), 284–289.
- Paredes-Laverde, M., Silva-Agrede, J., y Torres-Palma, R. A. (2018). Removal of norfloxacin in deionized, municipal water and urine using rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk wastes as natural adsorbents. *Journal of Environmental Management*, 213, 98–108. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.047>
- Parra, A., Salazar, R., Aguirre, L., Saca, V., & Rodríguez, Z. (2014). Caracterización química de la pulpa de café y mejoramiento de su valor nutritivo para uso en la alimentación de rumiantes, en la provincia de Loja, Ecuador, 11–12.
- Paul, H., Antunes, P., Dale, A., y Philipps, P. (2013). Bangladeshi Leather Industry: An Overview of Recent Sustainable Developments. *Journal- Society of Leather Technologists and Chemists*, 97(1), 25–32.

- Penedo, M., Manals, E. M., Vendrell, F., y Salas, D. (2015). Adsorción de níquel y cobalto sobre carbón activado de cascarón de coco. *Tecnología Química*, 35(1), 110–124. Recuperado de: <http://web.b.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=7890f632-4cf4-4d1b-8e06-f0342df709a7@sessionmgr111&vid=7&hid=123>
- Pérez, J., Rincón, N., y Bracho, N. (2011). Evaluación de la adsorción de rodamina WT, litio y cloruro en reactores por carga inoculados con lodo anaerobio. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (58), 74–84.
- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Milojković, J., Mihajlović, M., Stanojević, M., & Stanković, S. (2016). Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays* L.) as a novel biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 407–416. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.025>
- Petrović, M., Šoštarić, T., Stojanović, M., Petrović, J., Mihajlović, M., Čosović, A., Stanković, S. (2017). Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays* L.). *Ecological Engineering*, 99, 83–90. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.057>
- Pineda-Camacho, G., Netzahuatl-Muñoz, A. R., & Cristiani-Urbina, E. (2011). Remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas por el raspón de la uva. *Revista Cubana de Química*, XXIII(3), 61–66.
- Pineda-Camacho, G., Netzahuatl-Muñoz, A. R., & Cristiani-Urbina, E. (2011). Evaluación del tegumento de la nuez pecanera (*carya illinoensis*) para la remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas. *Revista Cubana de Química*, XXIII(3), 39–45.
- Porras, Á. C. (2010). Descripción de la nocividad del cromo proveniente de la industria curtiente y de las posibles formas de removerlo. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 9(17), 41–49. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/resumen.oa?id=75017164003%5Cnhttp://www.redalyc.org/articulo.oa?id=75017164003%5Cnhttp://www.redalyc.org/pdf/750/75017164003.pdf>
- Priya, K. S., Roja, K., Priya, S., Sivasubramanian, A., y Sundaram, M. (2013). Detoxification and Bioremediation of Chromium (VI) From the Tannery Effluents. *International Journal of ChemTech Research*, 5(5), 2177–2185.
- Prochile. (2017). Estudio de Mercado Cuero Semi Curtido en Italia. Recuperado de: <https://www.prochile.gob.cl/documento-biblioteca/estudio-de-mercado-sobre-cuero-semi-curtido-en-italia/>
- Qiu, R., y Cheng, F. (2016). Modification of waste coal gangue and its application in the removal of Mn²⁺ from aqueous solution. *Water Science and Technology*, 74(2), 524–534. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.235>

- Quiñones, E., Tejada, C., Arcia, C., y Ruiz, V. (2013). Remoción De Plomo Y Níquel En Soluciones Acuosas Usando Biomásas Lignocelulósicas: Una Revisión. *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.*, 16(2), 479–489. Recuperado de: <http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v16n2/v16n2a23.pdf>
- Ramírez, J. H., & Enríquez, M. K. (2015). Remoción de plomo (II) usando lignina obtenida a partir del procesamiento delseudotallo de plátano. *Acta Agronómica*, 64(3), 209–213. Doi: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.15446/acaq.v64n4.44521>
- Ramírez, O., & Días, F. (2018). La sostenibilidad: desde la perspectiva del pensamiento latinoamericano. In Universidad de Manizales (Ed.), *Contribuciones del desarrollo social y humano a la sostenibilidad* (pp. 26–108). Manizales.
- Ramírez, V., Pastrana, E., Carvajal, L., & Rodríguez, R. (2018). Removal of Chromium in Wastewater from Tanneries Applying Bioremediation with Algae, Orange Peels and Citrus Pectin. *Contemporary Engineering Sciences*, 11(9), 433–449.
- Rangaraj, G., y Ramanujam, A. (2009). Biological waste management of leather tannery effluents in India: current options and future research needs. *International Journal of Environmental Engineering*, 1.
- Rao, N. N., Somasekhar, K. M., Kaul, S. N., y Szpyrkowicz, L. (2001). Electrochemical oxidation of tannery wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(11), 1124–1131.
- Rathinam, Aravindhan Balaraman, Madhan Jonnalagadda, Raghava Balachandran, Unni Nair Thirumalachari, R. (2004). Bioaccumulation of Chromium from Tannery Wastewater: An Approach for Chrome Recovery and Reuse. *Environ. Sci. Technol.*, 38(1), 300–306.
- Redacción Nacional del Espectador. (2016). 37 niños habrían muerto en Chocó por tomar agua contaminada con mercurio. *El Espectador*. Recuperado de: <https://www.elespectador.com/noticias/nacional/37-ninos-habrian-muerto-choco-tomar-agua-contaminada-me-articulo-614445>
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., Ruiz, J. O., Pabón, L. V., y Ordóñez, L. A. (2018). Bacterial diversity in the Cr (VI) reducing biocathode of a Microbial Fuel Cell with salt bridge. *Revista Argentina de Microbiología*. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ram.2018.04.005>
- Reyes, Y. C., Vergara, I., Torres, O. E., Díaz, M., y González, E. E. (2016). Contaminación Por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente Y Seguridad Alimentaria. *Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo*, 16(2), 66–77. Doi: <https://doi.org/10.19053/1900771X.v16.n2.2016.5447>
- Rico, J. A. (2003). El mercado de la Piel y los Curtidos en la R. P. China. Embajada de España - Oficina Económica y Comercial. Recuperado de: <http://www.myonu.com/documentos/el-mercado-de-la-piel-y-los-curtidos-en-la-r.p.-china.pdf>

- Robledo, A., Noé, C., & Montañez, J. C. (2012). Uso del olote de maíz como sustrato microbiano para la obtención de xilanasas. *Revista Científica de La Universidad Autónoma*, 4(7), 1–6. Recuperado de: <http://www.posgradoeinvestigacion.uadec.mx/AQM/No. 7/7.html>
- Rodríguez, J. P. (2009). Selección técnico-económica del sistema de depuración de aguas residuales. *Tecnologías Del Agua*, (29), 22–31.
- Rodríguez, J. P. (2011). Precipitación química convencional: remoción simultánea de cromo total y plomo de un agua residual proveniente de una industria de galvanizado, en Bogotá, Colombia. *Investigación, Biodiversidad y Desarrollo*, 30(2), 147–153.
- Rodríguez, A., Pacheco, N. C.; Cárdenas, J. F., Tovar, J., Martínez, V. M., y Acosta, I. (2017). Bioadsorción de cromo (VI) en solución acuosa por la biomasa de amaranto (*Amaranthus caudatu*). *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 8(2), 11–20. Doi: <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323652282002.pdf>
- Rodríguez, Salinas, L. P., Ríos, A., Vargas, Y., Rodríguez, Y. M., Salinas, L. P., Ríos, C. A. (2012). Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. *Bioteología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 10(1), 146–156. Doi: <http://www.scielo.org.co/pdf/bsaa/v10n1/v10n1a17.pdf>
- Rodríguez, V. y Gómez, C. (2001). *Cultive hongos comestibles en pulpa de café*. Recuperado de: https://www.cenicafe.org/es/index.php/nuestras_publicaciones/avances_tecnicos/avance_tecnico_0285
- Rodríguez, N.; Zambrano, D. (2010). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. *Avances técnicos de Cenicafé*, (393). Bogotá, Colombia: Programa de Investigación Científica del Fondo nacional del Café, 1-8
- Rodríguez-Estupiñán, P., Giraldo, L., y Moreno-Piraján, J. C. (2010). Adsorción simple y competitiva de níquel y cadmio sobre carbón activado granular: efecto del pH. *Afinidad*, LXVII (550), 449–454.
- Rubio, E., y Vacca, V. (2017). Remoción de Cr (III) y materia orgánica del agua residual de una curtiembre, mediante *Chlorella* sp. viva en suspensión. Memorias III Seminario Internacional de Ciencias Ambientales SUE-Caribe. Recuperado de: <http://revistas.unicordoba.edu.co/conferencias/index.php/siga/2017/paper/viewFile/193/186>
- Sabumon, P. (2016). Perspectives on Biological Treatment of Tannery Effluent. *Adv Recycling Waste Manag*, 1(104).
- Sachs, J. (2014). La era del desarrollo sostenible. (C. U. Press, Ed.) (Planeta). New York.

- Sadeghian, S. (2008). Fertilidad del Suelo y Nutrición del Café en Colombia. Caldas, Colombia: Cenicafé.
- Saeed, T., Afrina, R., Muyeeda, A. Al, y Sun, G. (2012). Treatment of tannery wastewater in a pilot-scale hybrid constructed wetland system in Bangladesh. *Chemosphere*, 88(9), 1065–1073.
- Sánchez, L., y Ramírez, J. (2016). Propuesta del parque ecoeficiente industrial del cuero: como elemento urbano que contribuye a la disminución de vertimientos causados por los procesos industriales de las curtiembres en los municipios de Villapinzón y Chocontá, Cundinamarca. Universidad Piloto de Colombia.
- Sánchez, J., y Cameselle, C. (2017). Biosorción de mercurio (Hg²⁺) usando materiales sólidos residuales como adsorbentes. *Afinidad*, 74(577), 18–25. Doi: <http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/320727>
- Sangpongchai, S., y Prueksasit, T. (2017). Adsorption efficiency of the activated charcoal produced from spent coffee ground for removal of the BTEX released from indoor paint. *Environment Asia*, 10(1), 99–108. Doi: <https://doi.org/10.14456/ea.2010.32>
- Sayid, A., Nur-E-Alam, Ahmad, F., Alam, Z., y Rahman, M. (2017). Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation technology. *Journal of Scientific and Innovative Research*, 6(4), 129–134.
- Schrank, S., José, H., Moreira, R., & Schrödera, F. (2005). Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60(5), 644–655.
- Secretaría de Desarrollo Social de México (SEDESOL). (1993). Norma Oficial Mexicana NOM-CCA-023-ECOL/1993. México. Recuperado de: <http://www.paot.org.mx/centro/ine-semarnat/gacetas/GE27.pdf>
- Secretaría de Estado de Medio Ambiente y Recursos Naturales, & Secretaría de estado de medio ambiente y recursos naturales. Norma Ambiental sobre Calidad del Agua y Control de Descargas (2003). Santo Domingo, República Dominicana, Republica Dominicana. Recuperado de: [http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/99222C6086A3A87F05257DCD004F3460/\\$FILE/NA-AG-001-03.pdf](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/99222C6086A3A87F05257DCD004F3460/$FILE/NA-AG-001-03.pdf)
- Secretaría Distrital de Ambiente. (2015). Informe Técnico: Descripción y Contexto de las Cuencas del Distrito Capital (Torca, Salitre, Fucha y Tunjuelo). Bogotá. Recuperado de: http://www.ambientebogota.gov.co/c/document_library/get_file?uuid=698885eb-239e-4c23-89ca-99d18bef5865&groupId=586236
- Secretaria Distrital de Ambiente Bogotá, & Centro de Investigaciones en Ingeniería Ambiental – CIIA Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental Universidad de los Andes. (2009). Concentraciones de Referencia para los Vertimientos Industriales

Realizados a la Red de Alcantarillado y de los Vertimientos Industriales y Domésticos Efectuados a Cuerpos de Agua de la Ciudad de Bogotá. Primer Informe. Bogotá. Recuperado de <http://oab2.ambientebogota.gov.co/es/documentacion-e-investigaciones/resultado-busqueda/concentraciones-de-referencia-para-los-vertimientos-industriales-realizados-a-la-red-de-alcantarillado-y-de-los-3>

- Segovia-Sandoval, S. J., Ocampo-Pérez, R., Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Jacobo-Azuara, A., & Medellín-Castillo, N. A. (2018). Alnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn (II). *Journal of Water Process Engineering*, 25(March), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.06.007>
- Semillas Valle S.A. (2015). Semillas Colombia SV 1020. Recuperado de: <http://semillasvalle.com/site/semillas/maiz/colombia/>
- Seniūnaitė, J., Vaiškūnaitė, R., & Bolutienė, V. (2014). Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal from aqueous solutions. In: *The 9th International Conference "Environmental Engineering" - 22-23 May, (May), 1–6.* <https://doi.org/10.3846/enviro.2014.052>
- Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima Perú (SEDAPAL). (2009). Valores Máximos Admisibles de las descargas de aguas residuales No domésticas. Perú. Recuperado de: <http://www.sedapal.com.pe/documents/10154/fedf8405-1bc2-428e-9d8d-a1c2ad009f53>
- Servientrega S.A. (2019). Tarifas 2018-2019 para envío de mercancías en Colombia. Recuperado de: <https://www.servientrega.com/wps/portal/Colombia/transacciones-personas/tarifas>
- Shafiq, M., Alazaba, A., y Amin, M. (2018). Removal of Heavy Metals from Wastewater using Date Palm as a Biosorbent: A Comparative Review. *Sains Malaysiana*, 47(1), 35–49. Doi: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.17576/ism-2018-4701-05Removal>
- Shahp, J., Kumar, S., Sharma, S., Sharma, R., y Sharma, R. (2016). Removal of Nickel from aqueous solution by using low cost adsorbents: A Review. *International Journal of Scientific Engineering and Applied Science*, 2(7), 2395–3470. Recuperado de: www.ijseas.com
- Sharma, G. k., y Dwivedi, A. K. (2012). Studies on Treatment of Wastewater from TannerIES. *Journal of Industrial Pollution Control*.
- Shi, J., Zhao, Z., Liang, Z., y Sun, T. (2016). Adsorption characteristics of Pb (II) from aqueous solutions onto a natural biosorbent, fallen arborvitae leaves. *Water Science and Technology*, 73(10), 2422–2429. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.104>
- Shim, J., Lim, J. M., Shea, P. J., y Oh, B. T. (2014). Simultaneous removal of phenol, Cu and Cd from water with corn cob silica-alginate beads. *Journal of Hazardous Materials*, 272, 129–136. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.010>

- Sivakumar, D. (2015). Hexavalent chromium removal in a tannery industry wastewater using rice husk silica. *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 1(1), 27–40.
- Sivaprakasam, S., Mahadevan, S., Sekar, S., y Rajakumar, S. (2008). Biological treatment of tannery wastewater by using salt-tolerant bacterial strains. *Microbial Cell Factories*, 7(15).
- Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. J. (2004). Tannery Wastewater Treatment Using an Upflow Anaerobic Fixed Biofilm Reactor (UAFBR). *Journal of Environmental Engineering Science*, 20(6).
- Sophia A., C., & Lima, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1–17. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>
- Soto, E., Lozano, T., Barbarín, J., & Alcalá, M. (2004). Remoción de metales pesados en aguas residuales mediante agentes químicos. *Ingenierías*, VII(23), 46–51.
- Spennati, F. (2018). Use of Fungi and Bacteria for the Removal of Recalcitrant Compounds From Tannery Wastewater. Universitat Autònoma de Barcelona.
- Spiro, T., & Stigliani, W. (2003). *Química Medioambiental*. (P. Education, Ed.) (2nd ed.). Recuperado de: https://books.google.com.co/books/about/Química_medioambiental.html?id=tmcCAAACAAJ&redir_esc=y
- Suárez, A. F., García, C. A., & Vaca, M. L. (2012). Identificación y evaluación de la contaminación del agua por curtiembres en el municipio de Villapinzón. *Tecnura*, 16, 185–193.
- Suárez, J. (2012). Aprovechamiento de los residuos sólidos provenientes del beneficio del café, en el municipio de Betania Antioquia: Usos y Aplicaciones. Corporación Universitaria Lasallista. Recuperado de: http://repository.lasallista.edu.co/dspace/bitstream/10567/627/1/APROVECHAMIENTO_RESIDUOS_SOLIDOS_BENEFICIO_CAFE.pdf
- Sud, D., Mahajan, G., & Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review. *Bioresource Technology*, 99, 6017–6027. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.064>
- Suganya, S., & Senthil Kumar, P. (2018). Influence of ultrasonic waves on preparation of active carbon from coffee waste for the reclamation of effluents containing Cr (VI) ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 418–430. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.11.029>
- Superintendencia de Industria y Comercio. (2014). Boletín tratamiento de aguas residuales. Recuperado de: https://issuu.com/quioscosic/docs/boletin_tratamiento_aguas

- Sutirman, Z. A., Sanagi, M. M., Abd, K., Wan, W., y Jume, B. (2018). Equilibrium, Kinetic and Mechanism Studies of Cu(II) and Cd(II) Ions Adsorption by Modified Chitosan Beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116, 255–263. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.031>
- Szpyrkowicz, L., Santos, N., & N., R. (2005). Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(4), 381–390.
- Tahir, S., y Naseem, R. (2007). Removal of Cr (III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Journal of Separation and Purification Technology*, 53(3), 312–321.
- Tang, S., Chen, Y., Xie, R., Jiang, W., y Jiang, Y. (2016). Preparation of activated carbon from corn cob and its adsorption behavior on Cr(VI) removal. *Water Science and Technology*, 73(11), 2654–2661. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2016.120>
- Tejada Tovar, C., Herrera, A., & Núñez Zarur, J. (2016). Remoción de plomo por biomasa residual de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y zuro de maíz (*Zea mays*). *Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient.*, 19(1), 169–178.
- Tejada, C., Quiñones, E., Tejada, L., & Marimón, W. (2015). Absorción de Cromo Hexavalente en soluciones acuosas por cascara de naranja (*Citrus sinensis*). *Producción Más Limpia*, 10(1), 9–21. Doi: <https://doi.org/10.22507/pml.v10n1a1>
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, A., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123. Doi: <https://doi.org/10.15665/rp.v12i2.265>
- Tejada Tovar, C., Villabona Ortiz, Á., & Jiménez Villadiego, M. (2017). Remoción de cromo hexavalente sobre residuos de cacao pretratados químicamente. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 20(1), 139–147.
- Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz, E. (2014). Remoción de Pb (II), Ni (II) y Cr (VI) en soluciones acuosas usando matrices modificadas químicamente. *Prospect*, 12(2), 7–17.
- Tejada, C., Villabona Ortiz, A., & Ruiz, E. (2015). Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomasa residual modificada químicamente en sistemas por lotes y continuo. *Revista ION*, 28(1), 29–41.
- Tejada, B. L., Tejada, T. C., Marimón, B. W., & Villabona, O. A. (2014). Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Revista Luna Azul*, (39), 124–142. <https://doi.org/10.17151/luaz.2014.39.8>

- Tejada, C., Herrera, A., & Núñez, J. (2015). Adsorción competitiva de Ni (II) y Pb (II) sobre materiales residuales lignocelulósicos. *Investigaciones Andina*, 17(31), 1355–1367. Doi: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=239040814007>
- Tejada, C., Villabona, Á., & Núñez, J. (2015). Uso de biomásas para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo. *Ingenium*, 9(24), 41–51. Doi: <https://doi.org/10.21774/ingenium.v9i24.520>
- Tiravanti, G., Petruzzelli, D., y Passino, R. (1997). Pretreatment of tannery wastewaters by an ion exchange process for Cr(III) removal and recovery. *Journal of Water Science and Technology*, 36(2–3), 197–207.
- Traverso, G. A. (2008). Cadenas Globales de valor : el sector del cuero y su inserción internacional. Universidad de Buenos Aires.
- Tribunal Administrativo de Cundinamarca. Incidente No. 22-Orden 4.63 (2017). Colombia.
- U.S. Environmental Protection Agency. (2014). *Global Effluent Guidelines*. Estados Unidos. Recuperado de: <http://www.levistrauss.com/wp-content/uploads/2014/01/Global-Effluent-Guidelines.pdf>
- UNEP. (1999). Environmental Impacts of Trade Liberalization and Policies for the Sustainable Management of Natural Resources. Uganda.
- UNESCO. (2017). Educación para la sostenibilidad. Manual de la educación para la sostenibilidad. Recuperado de: http://www.urv.cat/media/upload/arxiu/catedra-desenvolupament-sostenible/Informes_VIP/unesco_etxea_-_manual_unesco_cast_-_education_for_sustainability_manual.pdf
- United Nations Industrial Development Organization. (2000). Pollutants in Tannery Effluents. Recuperado de: https://www.unido.org/sites/default/files/2009-05/Pollutants_in_tannery_effluents_0.pdf
- United Nations Industrial Development Organization. (2011). Introduction to treatment of tannery effluents. (UNIDO, Ed.). Viena.
- Universidad Nacional de Colombia. (2016). Residuos del petróleo contaminan pastos y ganado. *Noticias Palmira.Unal.Edu.Co*. Recuperado de: <http://www.palmira.unal.edu.co/index.php/noticias/unnoticias/208-residuos-del-petroleo-contaminan-pastos-y-ganado>
- USPHS. (1997). U.S. Department of Health and Human Services. Recuperado de: <https://usphs.gov>
- Vafakhah, S., Bahrololoom, M. E., Bazarganlari, R., & Saeedikhani, M. (2014). Removal of copper ions from electroplating effluent solutions with native corn cob and corn stalk and chemically modified corn stalk. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 356–361. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.01.005>

- Valdivia, M. M. (2005). Intoxicación por plomo. *Rev. Soc. Per. Med. Inter*, 18(1), 22–27.
- Valladares-Cisneros, M. G., Valerio, C., de la Cruz, P., y Melgoza, R. M. (2017). Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 16(31), 55–73. Doi: <https://doi.org/10.22395/rium.v16n31a3>
- Van Thuan, T., Quynh, B. T. P., Nguyen, T. D., Ho, V. T. T., y Bach, L. G. (2017). Response surface methodology approach for optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. *Surfaces and Interfaces*, 6, 209–217. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.007>
- Vargas-Corredor, Y., & Pérez-Pérez, L. I. (2018). Use of Agro-Industrial Waste in Improving the Quality of the Environment. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(1), 1–14. Doi: <https://doi.org/10.18359/RFCB.3108>
- Vásquez, Y. M., Villamil, J. C., Sánchez, L. C., & Lancharos, A. G. (2014). Evaluación de un sistema de medio fijo como soporte para una película microbiana capaz de reducir Cr (VI) de lodos residuales de curtiembres. *Nova*, 12(21), 57–66. Doi: <https://doi.org/10.22490/24629448.996>
- Vazifekhoran, A., Shin, S., y Triolo, J. (2018). Use of tannery wastewater as an alternative substrate and a pre-treatment medium for biogas production. *Bioresource Technology*, 258, 64–69.
- Velazquez-Fernandez, J. y Muñiz-Hernández, S. (2014). Bioremediation: processes, challenges, and future prospects. New York: Nova Science Publishers, Inc. Recuperado de: http://www.chem.bg.ac.rs/~p43004/ref/2014/2014_bioremediation_rlipid_ebook.pdf
- Vega, J. (2018). El maíz de la sabana se fortalece con el alto consumo en los restaurantes. Recuperado de: <https://www.agronegocios.co/agricultura/maiz-tiene-consumo-de-63-millones-de-toneladas-2748038>
- Venegas, A. (2018, marzo 16). Solamente 48,2% de los municipios cuentan con plantas de tratamiento de aguas residuales. *La República*. Recuperado de: <https://www.larepublica.co/infraestructura/solamente-482-de-los-municipios-cuentan-con-plantas-de-tratamiento-de-aguas-residuales-2611155>
- Vergara, C. A., & Ortiz, D. C. (2016). Desarrollo sostenible: enfoques desde las ciencias económicas *. *Apuntes CENES*, 35(62), 15–52. Doi: <https://doi.org/10.19053/22565779.4240>
- Vilardi, G., Di Palma, L., y Verdone, N. (2018). Heavy metals adsorption by banana peels micro-powder: Equilibrium modeling by non-linear models. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(3), 455–464. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.06.026>

- Vizcaíno, L., & Fuentes, N. (2015). Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pretratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna. *Ciencia e Ingeniería Granadina*, 25(1), 43–60. Doi: <http://www.scielo.org.co/pdf/cein/v25n1/v25n1a04.pdf>
- Vlyssides, A., y Israilides, C. (1997). Detoxification of tannery waste liquors with an electrolysis system. *Journal of Environmental Pollution*, 97(1–2), 147–152.
- Wang, K., Li, W., Gong, X., Li, X., Liu, W., He, C., Wang, J.-Y. (2014). Biological pretreatment of tannery wastewater using a full-scale hydrolysis acidification system. *Journal of International Biodeterioration & Biodegradation*, 95, 41–45.
- Wang, Y. T., Chen, H., Wang, D. J., Bai, L. J., Xu, H., & Wang, W. X. (2016). Preparation of corn stalk-based adsorbents and their specific application in metal ions adsorption. *Chemical Papers*, 70(9), 1171–1184. Doi: <https://doi.org/10.1515/chempap-2016-0064>
- Wendling, Z. A., Emerson, J. W., Esty, D. C., Levy, M. A., de Sherbinin, A., et al. (2018). Report 2018-EPI for heavy metals. Recuperado de: <https://epi.envirocenter.yale.edu/2018-epi-report/heavy-metals>
- Wichaita, W., Samart, C., & Reubroycharoen, P. (2015). Equilibrium and Kinetic Studies of Cu (II), Ni (II) and Cd (II) Adsorption from Aqueous Solution by Chemically Modified Corn Cob. *Journal of the Japan*, (II), 781–786.
- Wu, C. H., Kuo, C. Y., Guan, S. S., Chung Hsin, W., Chao Yin, C., Shu Shian, G., Guan, S. S. (2016). Adsorption kinetics of lead and zinc ions by coffee residues. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(2), 761–767. Doi: <https://doi.org/10.15244/pjoes/31222>
- Yamamoto, K., y Win, K. M. (1991). Tannery Wastewater Treatment Using a Sequencing Batch Membrane Reactor. *Journal of Water Sci Technol*, 23(7–9), 1639–1648.
- Yang, M., & Zhang, X. (2016). Current trends in the analysis and identification of emerging disinfection byproducts. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 10, 24–34. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.teac.2016.03.002>
- Yazán, D. (2013) Descomposición microbiológica de desechos orgánicos vegetales originados en la Universidad Central del Ecuador (Tesis de grado). Universidad Central del Ecuador, Quito
- Yi, Z. J., Yao, J., Kuang, Y. F., Chen, H. L., Wang, F., & Yuan, Z. M. (2015). Removal of Pb(II) by adsorption onto Chinese walnut shell activated carbon. *Water Science and Technology*, 72(6), 983–989. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2015.305>
- Yoplac, I., Yalta, J., Vásquez, H. V., & Maicelo, J. L. (2017). Efecto de la alimentación con pulpa de café (*Coffea arabica*) en los índices productivos de cuyes (*Cavia porcellus* L) raza Perú. *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú*, 28(3), 549–561. Doi: <https://doi.org/10.15381/rivep.v28i3.13362>

- Yu, H., Pang, J., Ai, T., & Liu, L. (2016). Biosorption of Cu²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 21–30. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.026>
- Zaini, H., Abubaka, S., & Saifuddin. (2018). Adsorption Kinetics of Manganese (II) in wastewater of Chemical laboratory with Column Method using Sugarcane Bagasse as Adsorbent Adsorption Kinetics of Manganese (II) in wastewater of Chemical laboratory with Column Method using Sugarcane Bagasse as. *Journal of Physics, Conf. Seri.*
- Zárate, M. S., Gales, A., Jordá-Vargas, L., Yahni, D., Relloso, S., Bonvehi, P., Smayevsky, J. (2007). Contaminación ambiental durante un brote de enterococo resistente a vancomicina en un hospital de Argentina. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 25(8), 508–512. Doi: <https://doi.org/10.1157/13109987>
- Zeinu, K. M., & Sahu, O. (2015). Adsorption of Chromium from Tannery Wastewater by Surface Response Method. *Journal of Environmental Quality Management*.
- Zhang, L., Chen, A., Qu, H., Xu, S., Zhang, X., & He, X. (2015). Fe and Mn removal from mining drainage using goaf filling materials obtained from coal mining process. *Water Science and Technology*, 72(11), 1940–1947. Doi: <https://doi.org/10.2166/wst.2015.322>
- Zheng, G., & Zhou, L. (2011). Supplementation of inorganic phosphate enhancing the removal efficiency of tannery sludge-borne Cr through bioleaching. *Water Research*, 45(16), 5295–5301. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.031>
- Zheng, L., & Meng, P. (2016). Preparation, characterization of corn stalk xanthates and its feasibility for Cd (II) removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 391–400. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.017>
- Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., & Zhang, H. (2010). Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd (II) from aqueous solution using modified corn stalk. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1–3), 650–656. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.081>
- Zhou, N., Chen, H., Xi, J., Yao, D., Zhou, Z., Tian, Y., & Lu, X. (2017). Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>

Anexos

Anexo A. Procedimientos experimentales empleados en la investigación

Anexo B. Antecedentes

Anexo C. Certificaciones de envío de muestra de café (variedad Castillo) y certificado de calidad Antracita (control de adsorción)

Anexo D. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los residuos lignocelulósicos.

Anexo E. Resultados de lignina y celulosa en los residuos lignocelulósicos.

Anexo F. Espectros IR de los residuos agrícolas (PC, SP y TM).

Anexo G. Curvas de Calibración para Mn, Zn, Cr y Pb por Espectrofotometría de Adsorción Atómica y determinación de pH óptimo con los diferentes bioadsorbentes.

Anexo H. Tratamiento estadístico de datos, empleando el software XLSTAT versión gratuita, para la determinación de pH óptimo para cada metal (Mn, Zn, Cr y Pb) y el bioadsorbente más eficiente.

Anexo I. Determinación del punto de carga cero pH_{PCC} en la pulpa de café (PC)

Anexo J. Determinación de los sitios activos básicos y ácidos en la superficie de la PC.

Anexo K. Determinación de las cinéticas de adsorción para la remoción de los metales Mn, Zn, Cr y Pb con pulpa de café.

Anexo L. Isotermas de adsorción (modelos Langmuir, Freundlich y Henry) para la remoción de los metales Mn, Cr, Pb y Zn con pulpa de café

Anexo M. Mezclas de bioadsorbentes

Anexo N. Desorción de Metales en pulpa de café (PC)

Anexo O. Métodos convencionales precipitación química con hidróxido de sodio

Anexo P. Método no convencional (bioadsorción) e híbrido entre una tecnología convencional (precipitación química) y no convencional (bioadsorción)

Anexo Q. Matriz de valoración cualitativa de la evaluación de impacto ambiental.