

EVALUACION DE LA REMOCION DE CROMO EN SOLUCIONES ACUOSAS SINTETICAS CON RESIDUOS DE CASCARA DE CACAO (*Theobroma cacao*)

EVALUATION OF CHROME REMOTION IN SYNTHETIC AQUEOUS SOLUTIONS IN CACAO SHELL RESIDUES (*Theobroma cacao*)

Leidy Lorena Pérez¹, Isabel Cristina Paz Astudillo², Candelaria Tejada Tovar³, Angélica Piedad Sandoval Aldana⁴.

¹Bióloga, Estudiante Maestría en Ciencias Agroalimentarias, Universidad del Tolima. e-mail: lperez22@ut.edu.co, ² Doctora en Ingeniería Automática, Magíster en Ingeniería Química, Ingeniera química, Profesora de tiempo completo, Departamento de Producción y Sanidad Vegetal, Universidad del Tolima, e-mail: icpaza@ut.edu.co, ³Magíster en Ingeniería Ambiental, Magíster en Educación, Especialista en Química Analítica, Ingeniera Química, Profesora de tiempo completo del Programa de Ingeniería Química e Integrante del grupo de investigación IDAB, Universidad de Cartagena, e-mail: ctejadat@unicartagena.edu.co, ⁴ Doctora en Ingeniería Énfasis Alimentos, Ingeniera Química, Profesora de tiempo completo, Departamento de Producción y Sanidad Vegetal, Universidad del Tolima, e-mail: apsandovala@ut.edu.co.

RESUMEN

En Colombia la exposición al cromo es principalmente de origen industrial. Las principales actividades de riesgo relacionadas con la exposición a cromo son el refinado de cromo, la industria del cuero y calzado, industria cementera y artes gráficas, entre otras (Téllez et al, 2004). La contaminación de los cuerpos de agua por vertimientos industriales afecta significativamente el ciclo hidrológico, reduciendo las posibilidades de su potabilización para abastecimiento de poblaciones, su uso para riego y la calidad de la vida acuática. Por otro lado, los procesos encaminados al aprovechamiento de subproductos agrícolas han sido de importancia en los últimos años; ya que se contribuye a la disminución de descargas contaminantes al medio ambiente; siendo éstos utilizados como biomasa disponible para obtención de energía y otros productos tales como bioadsorbentes. En el presente estudio se evaluó la capacidad de adsorción de cromo sobre cáscara de cacao (*Theobroma cacao*), proveniente de cosechas del sur del Departamento del Tolima (Colombia). Se evaluó el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula en la remoción de cromo, manteniendo como parámetros constantes el tiempo de contacto (4h), concentración inicial de la sal (10 ppm), pH 6, velocidad de agitación (150 rpm) y relación masa volumen (5 gr/l). La concentración del metal en soluciones acuosas sintéticas fue determinada por absorción atómica. Los resultados indicaron una remoción de 26% a temperatura de 28°C y diámetro de partícula de 0.8 mm. Así mismo, isotermas de adsorción fueron construidas y ajustadas a un modelo para comprender el fenómeno. Las biomásas contaminadas fueron encapsuladas para su disposición final, y se realizaron pruebas para descartar contaminación por lixiviación.

Palabras Claves: Cromo, Adsorción, Curtiembre, Biomasa, Cáscara de cacao.

SUMMARY

In Colombia, exposure to chromium is mainly of industrial origin. The main risk activities related to exposure to chromium are chromium refining, leather and footwear industry, cement industry, graphic arts, among others (Télez et al, 2004). The pollution of water bodies by industrial discharges significantly affects the hydrological cycle, reducing the possibilities of its potabilization to supply populations, its use for irrigation and the quality of aquatic life. On the other hand, the processes aimed at the use of agricultural by-products have been of importance in recent years; as it contributes to the reduction of pollutant discharges to the environment; being used as biomass available for energy and other products such as bioadsorbents. The present study evaluated the adsorption capacity of chromium on cacao shells (*Theobroma cacao*), from crops in the south of the Department of Tolima (Colombia). The effect of temperature and particle size on chromium removal was evaluated, maintaining as constant parameters contact time (4h), initial salt concentration (10 ppm), pH 6, stirring speed (150 rpm) and mass volume ratio (5 gr / l). The concentration of the metal in synthetic aqueous solutions was determined by atomic absorption. The results indicated a removal of 26% at a temperature of 28 ° C and a particle diameter of 0.8 mm. Also, adsorption isotherms were constructed and fitted to a model to understand the phenomenon. The contaminated biomass was encapsulated for final disposal, and tests were conducted to rule out leaching contamination.

Key words: Chromium, Adsorption, Tanning, Biomass, Cocoa shell.

INTRODUCCION

En los últimos años, ha aumentado el interés por el aprovechamiento de residuos agrícolas y agroindustriales debido a su alta disponibilidad y bajo costo, y a la necesidad de reducir el impacto ambiental causado. En este sentido, se han realizado estudios enfocados al desarrollo de nuevas tecnologías que utilicen los residuos o subproductos generados para la producción de materias primas o sustancias con un valor agregado. Al considerarse la diversidad de residuos generados, hay una gran variedad en cuanto a su composición y a la tecnología o método de aprovechamiento que se puede emplear (Casas & Sandoval, 2014; Cabrera, 2016). Del mismo modo, el aprovechamiento de estos residuos o subproductos, no solo contribuye a disminuir la explotación de recursos sino también la contaminación y degradación del ecosistema, evitando una disposición final inadecuada como es el caso de las quemas, el uso en rellenos sanitarios o el vertimiento a fuentes hídricas (Motato et al., 2006).

Colombia, por su privilegiada posición geográfica cuenta con una gran variedad de productos agrícolas, los cuales generan un importante volumen de subproductos, que generalmente no son aprovechados, convirtiéndose en focos de contaminación. El surgimiento de herramientas biotecnológicas ha hecho que se les dé un valor agregado a estos residuos convirtiéndolos en fuentes potenciales de energía, alimento, entre otros.

Una de las biomásas residuales que se ha estudiado para biorremediación de metales es la cascara de cacao, subproducto del procesamiento de la almendra de cacao. Este cultivo y sus materiales residuales, son de gran interés en el país dado su potencial para

sustituir cultivos ilícitos en el marco del posconflicto (Galo Martín, 2017) de manera que en el año 2016 se registró una producción de 56785 toneladas de cacao (Baquero, 2017), con un crecimiento del 3,6% (Suarez Sierra, 2017). En la actualidad cerca de 351 municipios son productores y en promedio se genera como subproducto un total de 6814 toneladas por año de cascara de cacao (Fedecacao, 2004).

La cáscara de la mazorca de cacao resulta del proceso de cosecha de cacao, la disposición final de las cáscaras consiste en pilas a los lados del cultivo para que haya lugar a un proceso de descomposición, luego del cual son extendidas en el cultivo; un porcentaje inferior es usado en procesos de compost; circunstancias que se han traducido en serios problemas ambientales a nivel del suelo por acumulación de materiales conformándose un sustrato para la propagación de microorganismos patógenos al cultivo (Medeiros, 1977; Parra, 1994), así mismo la forma cóncava de las cáscaras partidas, en épocas de lluvias son depósito de agua que facilitan la multiplicación de insectos, además son foco para la propagación de *Phytophthora sp*, causa principal de pérdidas económicas de la actividad cacaotera (López et al., 1984).

La bioadsorción es una técnica que actualmente surge como una alternativa en los procesos de remediación ambiental, a través del uso de biopolímeros naturales como bioadsorbentes de especies metálicas en disolución acuosa, involucrando fenómenos fisicoquímicos y biológicos en donde los metales pueden ser removidos por adsorción tradicional o por quelación debido a la presencia de grupos orgánicos (Kamel, 2013; Tovar et al., 2012; Vizcaíno Mendoza & Fuentes Molina, 2015; G. Z. Kyzas & Kostoglou, 2014; Mondal, Nandi, & Purkait, 2013).

Entre estos materiales se encuentran los desechos de tipo agroindustrial como cáscaras, cortezas, tallos, entre otros. Es por ello, que se evaluó el proceso de adsorción de cromo a partir de cáscara de cacao, teniendo en cuenta los grupos funcionales que estas poseen y su afinidad por iones metálicos.

METODOLOGIA

Se evaluó la capacidad de adsorción de cromo, contenido en aguas sintéticas en concentraciones similares a las resultantes de procesos de curtiembres, sobre polvo de cáscara de cacao. En experimentos a escala de laboratorio se evaluó el efecto de la temperatura y el diámetro del proceso sobre el porcentaje de cromo adsorbido; para ello, se implementó un diseño experimental factorial 2^2 con una réplica en cada punto y cuatro puntos centrales.

Las cáscaras de cacao fueron recolectadas de cultivos en los municipios de Chaparral y Ataco en el departamento del Tolima (Colombia), y la investigación se llevó a cabo en el Laboratorio de Postcosecha de la Universidad del Tolima.

Preparación del adsorbente: los frutos de cacao fueron seleccionados y lavados, posteriormente cortados manualmente a un tamaño aproximado de 2 mm, se sometió la biomasa a un lavado con agua destilada a una temperatura de 60°C por 30 minutos con agitación constante; luego se escurrieron y distribuyeron homogéneamente en bandejas que se llevaron al horno por 24 horas a una temperatura de 70°C hasta obtener peso constante.

Con el fin de reducir el tamaño de partícula se procedió a moler la biomasa

en un molino de martillo, se clasificaron las biomásas de acuerdo al tamaño (0.4, 0.6 y 0.8mm) empleando tamices con los diámetros de mallas establecidos. El material fue almacenado en bolsas con cierre hermético.

Preparación de la solución. Se preparó agua sintética a una concentración de 10 ppm, para ello se usó dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), y se ajustó pH con hidróxido de sodio y ácido clorhídrico a 6.

Condiciones experimentales. Se establecieron como variables fijas el pH (6), la concentración inicial del metal (10 ppm) en la solución, el tiempo de contacto (4 horas), la velocidad de agitación (150 rpm), el volumen de solución (400 ml), la relación masa de biomasa / volumen de solución (5 gramos por litro). Los niveles de temperatura evaluados fueron 20, 24 y 28 °C; y del diámetro de partícula fueron 0,4; 0,6 y 0,8 mm.

Montajes de adsorción. En un Erlenmeyer se cargaron 400 ml de agua sintética, el cual fue puesto sobre un shaker, luego de alcanzar la temperatura deseada se adicionaron 2 gramos de la biomasa debidamente tamizada, y se dejó en agitación constante durante 4 horas. Posteriormente, la solución fue filtrada al vacío, la fase líquida fue envasada en frascos plásticos color ámbar y llevada a analizar por absorción atómica. La fase sólida fue secada al aire libre y almacenada en bolsas de sello hermético para su disposición final.

Construcción de Isoterma de Adsorción. Se realizaron seis experimentos de bioadsorción a diferentes concentraciones iniciales de adsorbato (metal) con el fin de construir

una curva de la concentración del metal en la biomasa (mol/gr), q_e vs concentración del metal en la solución (mol/L), C_e , como se muestra en la Tabla 1. Las demás condiciones de operación fueron las mismas y se mantuvieron constantes en los diferentes experimentos: Relación masa de biomasa a volumen de solución (5gr/l), tiempo de contacto (6 horas), tamaño de partícula (0.8mm) y temperatura (28°C).

Tabla 1. Concentración inicial de adsorbato para la construcción de isoterma de adsorción de cromo sobre cáscara de cacao.

Experimento	Concentración de cromo (ppm)
1	2.5
2	5
3	7.5
4	10
5	12
6	15

Después de transcurrido el tiempo de contacto la solución fue filtrada y enviada a laboratorio para análisis por absorción atómica.

Disposición final. La técnica de solidificación/estabilización con cemento portland fue usada para la encapsulación de las biomásas contaminadas con cromo. Se hizo una mezcla de cemento portland (18,1%), grava (43,2%) y arena (30,6%); se usaron moldes cilíndricos de PVC de cuatro pulgadas de diámetro y una altura de 30cm, se adicionó una capa de la mezcla, posteriormente se adicionaron las biomásas contaminadas con cromo, de manera que quedaran en

la parte central del bloque, se procedió a adicionar mezcla hasta llenar por completo el tubo, Los bloques fueron dejados por 28 días en fraguado. Las pruebas de lixiviación se hicieron con ácido sulfúrico y ácido nítrico (60/40 en peso) en 1 L de agua destilada, pH 4. Se tomaron 12 gr de la muestra y 250 ml del fluido extractor, se pusieron en contacto por 20 horas en agitación constante, las muestras fueron filtradas y analizadas por adsorción atómica.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 2 se resumen los resultados de porcentaje de adsorción de cromo para las condiciones de operación establecidas.

Tabla 2. Porcentaje promedio de cromo adsorbido a diferentes condiciones de temperatura y diámetro de partícula.

Temperatura (°C)	Diámetro de partícula (mm)	Porcentaje de Cromo (%)
20	0,4	14,5±4,6
20	0,8	21,95±2,95
28	0,4	22,75±10,35
28	0,8	26,6±6,4
24	0,6	31,05±7,15

Los datos experimentales fueron ajustados a un modelo, con el fin de describir el porcentaje de cromo adsorbido como una función de la temperatura y el diámetro de partícula. El modelo obtenido se presenta en la Ec. (1).

$$y = 24,650 + (3,225 * X_1) + (2,825 * X_2) + (-0,90 * X_1 * X_2)$$

Ec. (1).

Donde X_i corresponden a las variables parametrizadas (X_1 : Temperatura y X_2 : diámetro de partícula), y y es el porcentaje de cromo adsorbido.

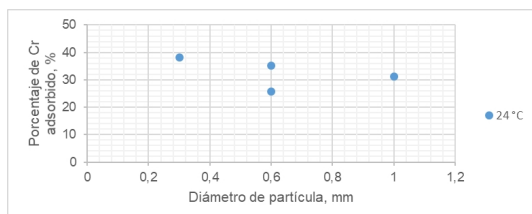
Un análisis de varianza realizado a los datos indicó, como se evidencia en el modelo, que dentro de la región de condiciones exploradas, el efecto de la temperatura y del diámetro de partícula sobre el porcentaje de cromo adsorbido no son significativos. Así mismo, estableció que no hay interacción entre estos factores.

Sin embargo, estudios de otros investigadores (Manahan, 2007; García et al., 2013) reportan que tanto la temperatura como el diámetro de partícula si tienen un efecto sobre la adsorción de metales en residuos; por lo cual se realizó una exploración fuera del área inicial, con el fin de ampliar el rango de operación y verificar la información.

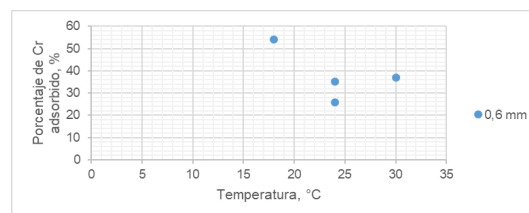
Los resultados presentados en la Gráfica 1 indicaron que la reducción del tamaño de partícula favorece la adsorción de cromo.

Por otro lado, la Gráfica 2 indicó que el proceso de adsorción se favorece al reducir la temperatura.

Gráfica 1. Porcentaje de cromo adsorbido por partículas de cáscara de cacao a 24°C y tres diferentes diámetros de partícula.



Gráfica 2. Porcentaje de cromo adsorbido utilizando partículas de cáscara de cacao de 0.6mm de diámetro a tres diferentes temperaturas.



Estos resultados concuerdan con lo descrito por Bhatti y colaboradores (2009), quienes indicaron que la capacidad de adsorción disminuye a altas temperaturas.

Lo anterior sugiere que se logra una mayor adsorción de cromo cuando el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas y utilizando la biomasa con un diámetro de partícula pequeño.

Según las observaciones experimentales, a una temperatura (T) de 18°C y un diámetro de partícula (DP) de 0,6mm se logró un 54% de adsorción. Así mismo, a un DP de 0,3mm y una T de 24°C se logró un porcentaje de adsorción del 38%.

Lo anterior permitió sugerir que un cambio en la temperatura tiene mayor impacto sobre el proceso de adsorción de cromo, que un cambio en el diámetro de partícula.

Isoterma de adsorción

Con los datos de q_e vs C_e a 28°C se construyó la isoterma de adsorción. Los datos fueron correlacionados utilizando el modelo de Freundlich ($E_c(2)$), el cual describió el fenómeno de adsorción adecuadamente, con un coeficiente de correlación de 0,97. Lo anterior permitió concluir que la superficie es heterogénea, y que por tanto el fenómeno se da como resultado de la formación de multicapas en la superficie

de la biomasa, de manera que los sitios activos son ocupados primero por enlaces fuertes, y la fuerza va decreciendo a medida que los sitios activos son ocupados por el sorbato.

Ecuación de Freundlich.

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

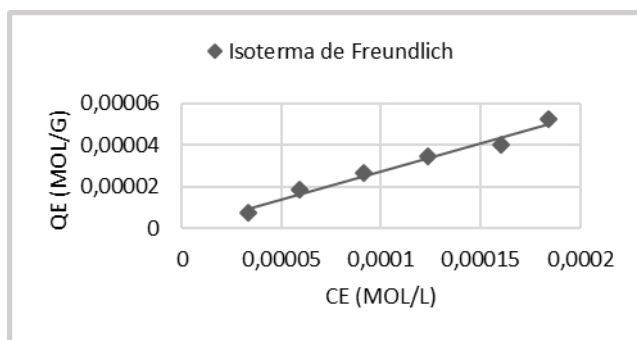
Ec 2.

$K_f^{1/n}$: Constantes empíricas

C_e : Concentración de equilibrio del adsorbato en la solución después del proceso de adsorción.

q_e : Cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente.

Gráfica 3. Isotherma de adsorción de Freundlich para iones de cromo sobre partículas de cáscara de cacao (T=28°C, DP=0.8 mm, velocidad de agitación: 150 rpm, pH 6 y tiempo de contacto 6 horas). El modelo obtenido se presenta en la Ec (3).



$$q_e = 0,4754 C_e^{1,0604}$$

Ec (3)

LIXIVIACIÓN

Los análisis realizados al lixiviado para el sistema de disposición final, no indicaron una concentración perceptible de cromo en el agua.

CONCLUSIONES

Se demostró la viabilidad técnica que posee la cáscara de cacao para la remoción de cromo en soluciones acuosas, destacando su potencial uso en el tratamiento de aguas contaminadas generadas en el proceso de curtiembre; Con lo que se contribuye a mitigar la contaminación de las fuentes hídricas y suelos, favoreciendo las actividades agrícolas y económicas de la región.

Se logró una remoción del 54% de cromo con una relación masa volumen de 5gr/L, pH 6, tiempo de contacto 4 h, temperatura óptima de 18° y diámetro de partícula 0.6 mm.

La cáscara de cacao ha sido catalogada como un buen bioadsorbente en la eliminación de Pb (II) Y Cu (II) con un porcentaje de remoción de 89,5% y 97,3 respectivamente (Tarawou, 2015), por lo que se concluye que gracias a sus grupos funcionales la cáscara de cacao tiene una alta afinidad por los metales pesados y su uso en procesos de bioadsorción contribuye a mitigar impactos ambientales producidos por la actividad antropogénica.

Uno de los parámetros que se deben de estudiar a profundidad en los procesos de adsorción es el pH, ya que de este factor controla dichos procesos, debido a que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato muy competitivo.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad del Tolima, Gobernación del Tolima y al Sistema

General de Regalías (SGR) por el apoyo económico en el marco del proyecto "DESARROLLO DE MODELOS TECNOLÓGICOS PARA LOS SISTEMAS DE PRODUCCIÓN Y PROCESAMIENTO DE CACAO.

Al Laboratorio de Postcosecha de la Universidad del Tolima por su colaboración y disposición en el préstamo de equipos y espacios para la ejecución del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

Baquero López Eduard. (2017, marzo 21). Colombia está orgullosa del sector cacaoero y de sus cacao cultores. Dinero. Recuperado a partir de <http://www.dinero.com/economia/articulo/colombia-esta-orgullosa-del-sectorcacaoero-eduard-baquero/243100>

Bhatti, H. N., Khalid, R., & Hanif, M. A. (2009). Dynamic biosorption of Zn (II) and Cu (II) using pretreated Rosa gruss an teplitz (red rose) distillation sludge. *Chemical Engineering Journal*, 148 (2), 434-443.

Cabrera, E., León, V., Montano, A. & Dopico, D. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento. *Centro Azúcar* 43, 27-35.

Casas, L. & Sandoval C. (2014). Enzimas en la valorización de residuos agroindustriales. *Revista digital universitaria*, 15 (12), 1-15.

Galo Martín, M. A. (2017, abril 17). Colombia: Chocolate que derrota la coca | Planeta Futuro | EL PAÍS. EL PAÍS. Recuperado a partir de https://elpais.com/elpais/2017/04/12/planeta_futuro/1492006937_546718.html.

García A. J., Barceló Q. I., García R. M., Domínguez M. E., Salazar P. M., Flores M. J., (2013). Uso de la cáscara de

huevo y lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) para la remoción de Pb (II). IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, CIDIQ, México, D.F, 1-8.

Fedecacao, F. N. D. C. (2004). El beneficio y características físico químicas del cacao (*Theobroma cacao* L.). Recuperado a partir de <http://www.fedecacao.com.co/site/index.php/1pub-publicaciones>

Kamel, A. H. (2013). Preparation and characterization of innovative selective imprinted polymer for the removal of hazardous mercury compounds from aqueous solution. *Life Sci. J.*, 10(4), 1657-1664.

López, A. S., Ferreira, H., Llamosas, A. & Romeu, A. (1984). Present Status of Cacao byProducts Utilization in Brazil. *Rev. Theobroma*, 14(4): 271-291 p.

Manahan S. E. (2007). Introducción a la química ambiental: Contaminación del agua, México, D.F, 1-8.

Medeiros, A. G. (1977). Sporulation of *Phytophthora palmivora* (Butl.) Butl. in relation to epidemiology and chemical control of black pod disease. Ph. D. Thesis. University of California, Riverside (USA), 220 p.

Mondal, D. K., Nandi, B. K., & Purkait, M. (2013). Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 891-898.

Motato, K., Mejia, A. & Leon, Á. (2006). Evaluación de los residuos agroindustriales de plátano (*Musa paradisiaca*) y aserrín de abarco (*Cariniana piriformes*) como sustratos para el cultivo del hongo *Pleurotus djamor*, *Revista de la facultad de química farmacéutica* 13 (1), 24-29.

Parra, D. 1994. Diagnóstico de enfermedades que afectan el cultivo del cacao en Barlovento y su comportamiento epidemiológico. In: Taller Nacional de Cacao. Estación Experimental Miranda. Caucagua (Venezuela). Resúmenes, 21p.

Suarez Sierra, F. J. (2017, febrero 8). Colombia obtuvo producción récord de cacao en 2016. el colombiano. Recuperado a partir de <http://www.elcolombiano.com/negocios/agro/colombia-produce-mas-cacao-querunca-LX5 891962>

Tarawou T, Young E. (2015). Intraparticle and Liquid film Diffusion Studies on the Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solution using Powdered Cocoa Pod (*Theobroma cacao*). International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET). 2 (8):236-43.

Téllez, J. Carvajal, R. M. & Gaitán, A. M. (2004). Aspectos toxicológicos relacionados con la utilización del cromo en el proceso productivo de curtiembres. Revista de la Facultad de Medicina de la Universidad Nacional de Colombia. 52(1): 50-61.

Tovar, C. T., Ortiz, Á. V., & Rangel, V. R. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. Ingenium, 6(14), 11-21

Vizcaíno Mendoza, L., & Fuentes Molina, N. (2015). BIOSORPTION OF Cd, Pb AND Zn BY PRETREATED BIOMASS RED ALGAE, ORANGE PEEL AND TUNA. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 25(1), 43-60.

Kyzas, G. Z., & Kostoglou, M. (2014). Green adsorbents for wastewaters: A critical review. Materials, 7(1), 333-364.