



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE GELES DE TANINOS CONDENSADOS DE SEMILLAS
DE UVAS (*VITIS VINIFERA*) PARA REMOCIÓN DE CROMO
HEXAVALENTE EN FASE ACUOSA

GUAYAS CALVA TATIANA CAROLINA
INGENIERA QUÍMICA

JARAMILLO ORDOÑEZ BRYAN VINICIO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE GELES DE TANINOS CONDENSADOS DE
SEMILLAS DE UVAS (*Vitis vinifera*) PARA REMOCIÓN DE
CROMO HEXAVALENTE EN FASE ACUOSA

GUAYAS CALVA TATIANA CAROLINA
INGENIERA QUÍMICA

JARAMILLO ORDOÑEZ BRYAN VINICIO
INGENIERO QUÍMICO

MACHALA
2021



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO TITULACIÓN
TRABAJO EXPERIMENTAL

OBTENCIÓN DE GELES DE TANINOS CONDENSADOS DE SEMILLAS DE UVAS
(*Vitis vinifera*) PARA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN FASE ACUOSA

GUAYAS CALVA TATIANA CAROLINA
INGENIERA QUÍMICA

JARAMILLO ORDOÑEZ BRYAN VINICIO
INGENIERO QUÍMICO

AYALA ARMIJOS JOSE HUMBERTO

MACHALA, 26 DE ABRIL DE 2021

MACHALA
2021

Tesis Guayas-Jaramillo

INFORME DE ORIGINALIDAD

6%

INDICE DE SIMILITUD

5%

FUENTES DE INTERNET

1%

PUBLICACIONES

2%

TRABAJOS DEL
ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	skinbagus.com Fuente de Internet	<1 %
2	Submitted to Universidad Internacional de la Rioja Trabajo del estudiante	<1 %
3	patents.google.com Fuente de Internet	<1 %
4	www.treasuremetals.com Fuente de Internet	<1 %
5	dspace.esoch.edu.ec Fuente de Internet	<1 %
6	noesis.uis.edu.co Fuente de Internet	<1 %
7	Submitted to Systems Link Trabajo del estudiante	<1 %
8	Submitted to Universidad Autónoma de Nuevo León Trabajo del estudiante	<1 %

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

Los que suscriben, GUAYAS CALVA TATIANA CAROLINA y JARAMILLO ORDOÑEZ BRYAN VINICIO, en calidad de autores del siguiente trabajo escrito titulado OBTENCIÓN DE GELES DE TANINOS CONDENSADOS DE SEMILLAS DE UVAS (*Vitis vinifera*) PARA REMOCIÓN DE CROMO HEXAVALENTE EN FASE ACUOSA, otorgan a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tienen potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

Los autores declaran que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

Los autores como garantes de la autoría de la obra y en relación a la misma, declaran que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asumen la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 26 de abril de 2021



GUAYAS CALVA TATIANA CAROLINA
0705547461



JARAMILLO ORDOÑEZ BRYAN VINICIO
1105692683

DEDICATORIA

Dedico este proyecto a mi hermosa hija Valentina por ser mi compañera y el pilar fundamental de mi vida, a mi mamá Lorena por ser una mujer excepcional y mi mejor amiga, por impulsarme a ser una mejor persona cada día, a mi papá Bolívar por su apoyo incondicional, porque ambos me inculcaron valores y principios para ser la mujer que hoy en día soy, a mis hermanos Jovely y Anthony por su ayuda y comprensión, a mis tías y tíos, en especial a mi tío Eduardo por ser un segundo papá para mí, desde el fondo de mi corazón a mis abuelitos Humbertina (+) y Baudilio (+) porque tengo presente siempre sus valiosos consejos, a toda mi familia en general por su fe en mí y a mi compañero de tesis Bryan Jaramillo por su brindarme su valiosa amistad y por el empeño, la dedicación y perseverancia con la juntos logramos culminar nuestra última etapa universitaria.

Con todo mi amor,

Tatiana Carolina Guayas Calva

En primer lugar, este proyecto se lo dedico a Dios celestial por darme vida, inteligencia, entendimiento y salud para lograr con mi objetivo, a mi abuelito que está en el cielo Ángel Berto Ordoñez Armijos, a mi abuelita Rosa María Espinosa Carrión, a mi mamá Esperanza del Carmen Ordoñez Espinosa, a mi hermana Nicole Jaramillo Ordoñez, y de manera especial a mis tíos Leonardo Aguilar Iñiguez (+) y a mi tía Enita Espinoza Ordoñez por ser mi pilar fundamental, atribuir de una manera entregada y tener fe en mí. A mi compañera, amiga y futura Ingeniera Química Tatiana Guayas, porque con su optimismo, sustento incondicional y dedicación no solo a nivel académico sino personal, logramos juntos culminar con el presente trabajo experimental.

Así mismo, agradezco de manera general a toda mi bella familia, amigos y colegas por reforzarme con su apoyo, cariño y amor incondicional para que el día de hoy salga victorioso y cumplir con una de mis más grandes metas, tener mi título de Ingeniero Químico.

Con amor,

Bryan Vinicio Jaramillo Ordoñez

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a Dios, por concedernos vida y salud en todo momento, por su amor infinito y darnos la sabiduría y fortaleza para enfrentar y superar las adversidades, de todo corazón a las personas que han atribuido para que nuestro trabajo de titulación se realice.

Al Ing. Byron Lapo por ser nuestro guía de investigación, un excelente docente y amigo, que ha impartido de manera entregada sus conocimientos y ha estado pendiente en cada paso del desarrollo de nuestra tesis.

A la Ing. Tanya Carchi, por ser una excelente persona, una profesional dedicada, competente y responsable en su deber como docente.

A la Ing. Estefanía Molina, por el apoyo y dedicación en todo el proceso de nuestro trabajo experimental.

A nuestro tutor, el Ing. Humberto Ayala por ser parte de nuestro equipo y atribuir con su labor en el proceso de titulación.

A la Dra. Susana Blacio, por ser una hermosa maestra, con su ideología y enseñanzas nos ayudó a reformar nuestra tesis.

Por último, pero no menos importante, a nuestras familias, por la comprensión, paciencia e incondicional apoyo.

Eternamente agradecidos,

Tatiana y Bryan.

RESUMEN

AUTORES:

Egda. Tatiana Carolina Guayas Calva

Egdo. Bryan Vinicio Jaramillo Ordoñez

TUTOR:

Ing. Humberto Ayala Armijos. Mg. Sc.

El cromo hexavalente (Cr^{+6}) es considerado como un metal pesado sumamente tóxico, que se genera por actividades industriales y cotidianas, provocando problemas de salud en los seres humanos y contaminación en el medio ambiente; por este motivo, el objetivo del presente trabajo experimental fue obtener geles sólidos bioadsorbentes (xerogeles) a base de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (*Vitis vinifera*) para la remoción de cromo hexavalente (Cr^{+6}).

Para la elaboración de los geles sólidos de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (GFT) se aplicó el software Design Expert 11 partiendo con un diseño full factorial 2^3 , para luego optimizar el proceso aplicando la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR)- Central Composite Design (CCD), variando los factores de concentración de formaldehído/tanino (mmol F/g T), porcentaje (%) de tanino y pH con niveles de 0.5-10, 5-40 y 5-10, respectivamente. Para este proceso la temperatura de trabajo fue de 85°C con ventilación en estufa de 100%.

Para la caracterización del material de carácter bioadsorbente y de mejores condiciones (GFT15) se realizó método de Titulación Boehm (TB) y Potencial de carga cero (pH_{pzc}).

Para el proceso de adsorción se realizaron experimentos como: estudios de pH, estudio de equilibrio empleando los modelos matemáticos no lineales de Langmuir y Freundlich y, estudio de cinética con los modelos Pseudo Primer Orden (PPO) y Pseudo Segundo Orden (PSO).

Las condiciones para el estudio de pH se realizó con tres valores de 1, 3 y 5 con las siguientes condiciones: concentración de la solución de Cr^{+6} 50 mg/L, temperatura 25°C, dosis de bioadsorbente de 1g/L, tiempo de contacto 24 horas, agitación mecánica de 150

rpm, mientras que para el estudio de equilibrio se prepararon concentraciones de solución de Cr^{+6} a 10, 30, 50, 100, 150, 300 y 500 mg/L, la dosis del bioadsorbente, temperatura, agitación mecánica y tiempo de contacto fueron las mismas que se emplearon para el estudio de pH. Finalmente para el estudio de cinética se empleó una concentración de 50 mg/L de solución de Cr^{+6} , dosificación del material bioadsorbente 1g/L, temperatura 25°C, agitación magnética de 150 rpm y el tiempo de contacto fue 6.5 horas.

La Titulación Boehm arrojó resultados donde se evidencia la presencia de grupos carboxílicos, ácidos, básicos y fenólicos en cantidades de 2.114, 2.956, 5.675 y 5.760 $\mu\text{mol/g}$, respectivamente. Siendo estos resultados favorables ya que la literatura citada en el presente proyecto indica que los grupos carboxílicos principalmente, tienen gran afinidad con iones de metales pesados, al igual que los grupos fenólicos, resultando una cantidad más significativa en los grupos fenólicos. El punto de carga neutra determinado con el pH_{pzc} fue de 2.3.

Con el estudio de pH se obtuvo que el valor óptimo fue de 3, para el estudio de equilibrio se ajustaron de mejor manera los resultados experimentales con el modelo matemático de Langmuir, obteniendo una capacidad de adsorción máxima (q_{max}) de 251.2 mg de Cr^{+6} /g de GFT15 y coeficiente de correlación 0.98996, por otra parte en el estudio de cinética los resultados experimentales se ajustaron con el modelo de PSO, obteniendo una capacidad de adsorción de equilibrio (q_e) de 33.58 mg/g y R^2 0.7473 para Cr^{+6} .

La presente investigación demuestra que los geles sólidos de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (*Vitis vinifera*) presentan una elevada capacidad de adsorción para el Cr^{+6} por lo que se pueden considerar como materiales bioadsorbentes que pueden ser utilizados para la remoción y recuperación de otros metales.

Palabras claves: Geles sólidos, taninos condensados, Design Expert, Superficie de Respuesta, Central Composite Design.

ABSTRACT

AUTHORS:

Egda. Tatiana Carolina Guayas Calva

Egdo. Bryan Vinicio Jaramillo Ordoñez

TUTOR:

Ing. Humberto Ayala Armijos. Mg. Sc.

Hexavalent chromium Cr^{+6} has been considered a highly toxic heavy metal, and which is generated by industrial and daily activities, causing health problems in humans and environment pollution. Therefore, the objective in this study was to obtain solid bioadsorbent gels (xerogels) based on condensed tannins from grape seeds (*Vitis vinifera*) for removal of hexavalent chromium (Cr^{+6}).

To obtain the solid gels based condensed tannins based grape seeds (GFT) was applied the Design Expert 11 software, starting with a full factorial design 2^3 , for then optimize by applying the Response Surface Methodology (RSM)-Central Composite Design (CCD) varying the factors of formaldehyde /tannin concentration (mmol F/ g T), tannin percentage (%) and pH with levels of 0.5-10, 5-40 y 5-10 respectively. For this process the temperature used was 85°C and 100% ventilation in the heater.

For the characterization of bioadsorbent material optimum and under better conditions (GFT15), the Boehm Titration and Potential Zero Charge method was performed.

For the adsorption studies, experiments were carried out such as: pH study, equilibrium study applying Langmuir and Freundlich nonlinear mathematical models and kinetic study were carried with Pseudo First Order and Pseudo Second Order models.

The conditions for the pH study were carried out three values of 1, 3 and 5 with the following conditions: concentration of the Cr^{+6} solution 50 mg /L, temperature 25°C, bioadsorbent dosage of 1g/L, contact time 24 hours and mechanical stirring of 150 rpm, whereas for the equilibrium study, concentrations of Cr^{+6} solution were prepared at 10, 30, 50, 100, 150, 300 and 500 mg/L, the dosage of the bioadsorbent, temperature, mechanical stirring and contact time were the same as those used for the pH study. Finally

for kinetic study a concentration of 50 mg/L of Cr⁺⁶ solution was used, dosage of the bioadsorbent material 1g/L, temperature 25°C, magnetic stirring of 150 rpm and contact time was 6.5 hours

Boehm Titration yielded results showing the presence of carboxylic, acidic, basic and phenolic groups in amounts of 2,114, 2,956, 5,675 and 5,760 µmol / g, respectively. These results are favorable since the literature cited in the present project indicates that mainly carboxylic groups have great affinity with heavy metal ions, also phenolic groups, resulting in a more significant amount in phenolic groups. The neutral charge point determined with the pH_{pzc} was 2.3.

The pH study it was obtained that the optimal value was 3, for the equilibrium study, the experimental results were better fitting with the Langmuir mathematical model obtaining a maximum adsorption capacity (q_{max}) 251.2 mg Cr⁺⁶/g of GFT15 correlation coefficient 0.98669, whereas, kinetic the experimental results were fitting with the Pseudo Second Order model, obtaining an equilibrium adsorption capacity (q_e) of 33.58 mg/g and R² 0.7473 for Cr⁺⁶.

This research shows that solid gels condensed tannins from grape seeds (*Vitis vinifera*) present a high adsorption capacity for Cr⁺⁶, thus, can be considered as bioadsorbent materials that can be used for the removal and recovery of other metals.

Keywords: Solid gels, condensed tannins, Design Expert, Response Surface Methodology, Central Composite Design.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTO	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE GENERAL	VII
ÍNDICE DE TABLAS	XI
ÍNDICE DE GRÁFICOS	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE ANEXOS	XIV
LISTADO DE ABREVIATURAS	XV
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
Objetivo General	3
Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO I	4
1. MARCO TEÓRICO	4
1.1. Agua	4
1.1.1. Contaminación del Agua	5
1.2. Metales pesados	6
1.2.1. Cromo	6
1.2.1.1. Aplicaciones industriales del Cromo	7
1.2.1.2. Contaminación por cromo	7
1.2.1.3. Presencia de cromo en el Ecuador	7
1.3. Software Design Expert	8

1.3.1.	Diseño full factorial	8
1.3.2.	Metodología de Superficie de respuesta	9
1.3.3.	Central Composite Design (CCD)	9
1.4.	Taninos.....	9
1.4.1.	Clasificación de los Taninos.....	10
1.4.1.1.	Taninos hidrolizables.....	11
1.4.1.2.	Taninos condensados	11
1.4.2.	Aplicaciones Industriales de Taninos.	12
1.4.3.	Semillas de Uvas (<i>Vitis vinifera</i>)	13
1.4.4.	Taninos comerciales de semillas de uvas	13
1.5.	Caracterización del material.....	14
1.5.1.	Titulación Boehm.....	14
1.5.2.	Potencial de carga cero (PZC)	14
1.6.	Adsorción	15
1.6.1.	Bioadsorción.....	16
1.6.1.1	Bioadsorbentes	17
1.6.2	Estudio de pH.....	17
1.6.3	Estudio de equilibrio	18
1.6.3.1	Isoterma de Langmuir	18
1.6.3.2	Isoterma de Freundlich	18
1.6.4	Cinética de adsorción	19
1.6.4.1	Modelamiento cinético-Pseudo de primer orden (PPO).	19
1.6.4.2	Modelamiento cinético-Pseudo de Segundo Orden (PSO).....	20
CAPÍTULO II.....		21
2	METODOLOGÍA	21
2.1	Ubicación de la Investigación.....	21

2.2	Materiales, Reactivos y Equipos.....	21
2.2.1	Materiales	21
2.2.2	Reactivos.....	22
2.2.3	Equipos	22
2.3.	Diseño full factorial y metodología de superficie de respuesta.....	22
2.4.	Elaboración de geles a base de taninos condensados.....	24
2.5.	Caracterización del material.....	27
2.5.1.	Titulación Boehm.....	27
2.5.2.	Potencial de carga cero (PZC).....	28
2.6.	Estudios de adsorción	29
2.6.1.	Preparación de la solución a partir del dicromato de potasio (K ₂ Cr ₂ O ₇)..	29
2.6.2.	Preparación de muestras previo a la adsorción en espectrofotometría de absorción atómica.....	30
2.6.3.	Estudio de pH.....	30
2.6.4.	Estudio de equilibrio	30
2.6.5.	Estudio cinético	31
CAPÍTULO III		32
3.	RESULTADOS.....	32
3.1.	Diseño full factorial y metodología de superficie de respuesta.....	32
3.2.	Caracterización del material adsorbente.....	43
3.2.1.	Titulación Boehm.....	43
3.2.2.	Potencial de carga cero.....	43
3.3.	Estudios de adsorción	44
3.3.1.	Estudio de pH.....	44
3.3.2.	Estudio de equilibrio	45

3.3.2.1. Isoterma de Langmuir	46
3.1. Cinética de adsorción	49
3.4.1. Pseudo primer Orden	50
3.4.2. Pseudo segundo orden	50
CAPÍTULO IV	53
4. CONCLUSIONES	53
CAPÍTULO V	54
5. RECOMENDACIONES	54
BIBLIOGRAFÍA	55
ANEXOS	63

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Límites máximos permisibles de algunos metales en el agua	5
Tabla 2. Composición de Taninos comerciales (<i>Tanicol Vintage</i> de AGROVIN S.A). 14	
Tabla 3. Diferencias entre adsorción física y química.....	15
Tabla 4. Ventajas y desventajas de la adsorción.....	16
Tabla 5. Factores y Niveles para el diseño factorial.....	23
Tabla 6. Diseño full factorial mediante el Software Design Expert 11.....	32
Tabla 7. Diseño full factorial optimizado (% de tanino, concentración de F/T, y pH) mediante Central Composite Design.....	33
Tabla 8. Diseño full factorial optimizado (g Taninos, ml Formaldehído y pH) mediante Central Composite Design.	34
Tabla 9. Porcentaje de adsorción de materiales bioadsorbentes.....	35
Tabla 10. Material adsorbente de nivel óptimo según CCD.....	42
Tabla 11. Titulación de Boehm (Total de grupos carboxílicos, ácidos, básicos y fenólicos).....	43
Tabla 12. Resultados de estudio de pH.....	45
Tabla 13. Resultados de isotermas para Cr ⁺⁶	47
Tabla 14. Valores de capacidades máximas de adsorción de Cr ⁺⁶ y otros metales con materiales bioadsorbentes provenientes de fuentes vegetales, reportados en diferentes investigaciones	48
Tabla 15. Resultados del estudio de cinética para Cr ⁺⁶	52

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Diagrama de flujo para la elaboración de geles de taninos condensados.....	26
Gráfico 2. Esquema de experimentación estudios de adsorción.....	29
Gráfico 3. Superficie de respuesta (% Tanino y Formaldehído)	36
Gráfico 4. Superficie de respuesta (% Taninos y pH)	36
Gráfico 5. Superficie de respuesta (Formaldehído y pH)	37
Gráfico 6. Curvas de contorno (% Tanino y Conc. F/T)	38
Gráfico 7. Curvas de contorno (% Tanino y pH)	38
Gráfico 8. Curvas de Contorno (Conc. F/T y pH)	39
Gráfico 9. Box-Behnken de tres factores y dos niveles.....	40
Gráfico 10. Probabilidad normal para la variable de respuesta.	41
Gráfico 11. Residuos vs. Predicción.....	42
Gráfico 12. Potencial de carga cero (PZC).....	44
Gráfico 13. Estudio pH de GFT15 para Cr ⁺⁶	45
Gráfico 14. Aplicación del modelo de Langmuir para isoterma de adsorción Cr ⁺⁶	46
Gráfico 15. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Cr ⁺⁶	47
Gráfico 16. Cinética de adsorción de Cr ⁺⁶ – Pseudo primer orden	50
Gráfico 17. Cinética de adsorción de Cr ⁺⁶ – Pseudo segundo orden.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución del agua.	4
Figura 2. Molécula del agua y su capacidad de formar puentes de hidrógeno.....	4
Figura 3. Polución de la Industrialización en el agua.....	5
Figura 4. Contaminación de agua por metales pesados.....	6
Figura 5. Estructura del Software Expert Design (Factores y Niveles).....	9
Figura 6. Taninos Comerciales	10
Figura 7. Derivados de hidrólisis de taninos hidrolizables.....	11
Figura 8. Estructura de taninos condensados.....	12

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. <i>Tanicol Vintage</i> (Tanino comercial de semillas de uvas)	63
Anexo 2. Elaboración de muestras para la gelificación de taninos condensados relación F/T, % Taninos y pH	63
Anexo 3. Muestras de geles de taninos condensados al ingreso de la estufa a una temperatura de 85°C y 100% de ventilación para la gelificación.....	64
Anexo 4. Muestra de geles de taninos condensados de semillas de uvas, observadas en el microscopio.	64
Anexo 5. Geles de taninos condensados de semillas de uvas (<i>Vitis vinifera</i>).....	66
.....	67
Anexo 6. Geles de taninos condensados tamizados.....	67
Anexo 7. Preparación de la fase acuosa y muestras con el metal Cr ⁺⁶	67
Anexo 8. Muestras dosificadas por duplicado posterior a la agitación mecánica durante 24 h.	68
Anexo 9. Muestras filtradas para las mediciones en el EAA.....	68
Anexo 10. Lectura de las muestras en el EAA.	69

LISTADO DE ABREVIATURAS

GFT: Gel Formaldehído-Tanino.

CCD: Central Composite Design.

EAA: Espectrofotómetro/Espectrofotometría de Adsorción Atómica.

OMS: Organización Mundial de la Salud.

PPS: Pseudo de Primer Orden

PSO: Pseudo de Segundo Orden

TB: Titulación Boehm

PZC: Potential zero charge (Potencial de carga cero)

MSR: Metodología de superficie de respuesta

INTRODUCCIÓN

El cromo hexavalente Cr^{+6} es comúnmente empleado en la industria textil, galvanoplastia, curtido de pieles, metalurgia, tratamiento de la madera, entre otros tipos de actividades cotidianas¹, es considerado por la Oficina de Evaluación de Peligros de Salud Ambientales² como un elemento dañino y altamente tóxico, en los seres humanos pueden adherirse fácilmente a la piel provocando graves afecciones cutáneas y problemas serios de salud³.

Existen muchos procesos para la eliminación del cromo hexavalente, tales como: la adsorción, ósmosis inversa y reacciones químicas que incluyen reducción y precipitación¹, de estos métodos es considerada la adsorción como el más factible para la remoción de este metal pesado en aguas residuales y no solo el cromo sino otros metales han sido examinados con este propósito⁴.

La adsorción es considerada como el método más utilizado para la remoción de metales pesados tales como: el grupo de metales de tierras raras⁵ y metales preciosos como el oro (Au)⁶, es por ello que se han desarrollado materiales adsorbentes que destacan en diferentes trabajos de investigación como son: carbón activado, los que provienen de microorganismos, sílice, quitosano, entre otros; sin embargo sus altos costos de producción y limitada disponibilidad conllevan a la búsqueda de otros materiales adsorbentes provenientes de fuentes vegetales.

Investigaciones anteriores han empleado taninos comerciales provenientes de varias fuentes vegetales como acacia, caqui, mimosa, quebracho entre las más utilizadas, los cuales han sido usados para elaborar geles de taninos para la remoción de metales como Paladio (Pd), Níquel (Ni), Vanadio (V), Uranio (U), Torio (Th) y el metal de la presente investigación Cromo (Cr)⁷.

El origen del término tanino (*tanning*) fue utilizado principalmente para describir diversas sustancias que utilizaban para la transformación de las pieles crudas de los animales en cuero⁸. Los taninos se reconocen por su sabor amargo, olor característico y su color diverso desde el amarillo hasta el castaño, químicamente son descritos como metabolitos que poseen las plantas, materia lignocelulósica y semillas de los frutos⁹.

Los taninos pueden ser empleados como materiales adsorbentes debido a la reacción de polimerización con formaldehído, permitiendo que el material resultante sea un sólido

con apariencia vítrea al microscopio. Las propiedades tanínicas ejecutan agrupamientos, cuyo efecto permite que su extracto posea aspecto quelante y actividad electrostática, debido a este proceso permite la reacción de gelificación el cual se lo puede llevar a cabo en un amplio rango de temperaturas, como de presión y pH ¹⁰.

Los taninos son solubles en agua y considerados como sustitutos de fenoles sintéticos, a lo largo del tiempo varias aplicaciones industriales se han encontrado en taninos, tales como: fabricación de cuero, adhesivos de madera, bebidas, nutrición animal, cosméticos, farmacéutica y tratamiento de aguas ¹¹, los taninos son obtenidos gracias a la extracción de diversas fuentes vegetales como: especies maderables y frutos. Según los estudios de Manuel Álvarez en el año 2007, los taninos también se pueden utilizar como antioxidante en la industria alimentaria, como coagulantes y floculantes para el tratamiento de aguas residuales ¹².

Las proantocianidinas identificadas en las semillas de uvas (*Vitis vinifera*) en su mayoría son oligómeros y polímeros de catequina y epicatequina unificados por el enlace C₄-C₈. Los taninos de este tipo son denominados polímeros flavan-3-ols (catequinas y epicatequinas). Las principales proantocianidinas que cumplen con la función de hidrolizar, son conocidas como los taninos condensados con más abundancia en las uvas ⁹.

En este contexto, el objetivo del presente trabajo experimental es obtener geles bioadsorbentes de taninos condensados (xerogeles) a partir de las semillas de uvas (*Vitis vinifera*) para la remoción de cromo hexavalente (Cr⁺⁶) en soluciones acuosas, variando las relaciones de F/T (Formaldehído/Tanino), % tanino y pH a través de un diseño full factorial (2³), de esta manera encontrar los niveles óptimos para la elaboración de gel aplicando una Metodología de Superficie de Respuesta (MSR)-Central Composite Design (CCD) y caracterizar el material bioadsorbente de nivel óptimo mediante ensayos de Titulación Boehm y Potencial de Carga Cero (PZC). Finalmente, se realizarán estudios de adsorción con el material adsorbente de nivel óptimo mediante Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) para la remoción de cromo hexavalente (Cr⁺⁶).

OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener geles de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (*Vitis vinifera*) para la remoción de cromo hexavalente de fase acuosa.

Objetivos Específicos

- Aplicar un diseño full factorial 2^k para determinar la cantidad de experimentos necesarios para la elaboración de geles adsorbentes variando los factores concentración F/T (Formaldehído/Tanino), porcentaje (%) de tanino y pH mediante Design Expert 11.
- Aplicar la metodología de superficie de respuesta- Central Composite Design para la optimización de experimentos y encontrar el material bioadsorbente de nivel óptimo.
- Caracterizar el material bioadsorbente de nivel óptimo mediante ensayos de Titulación Boehm y Potencial de carga cero.
- Realizar estudios de pH, isothermas de adsorción (Langmuir y Freundlich) y cinética con el material bioadsorbente de condiciones óptimas para la remoción de Cr^{+6} .

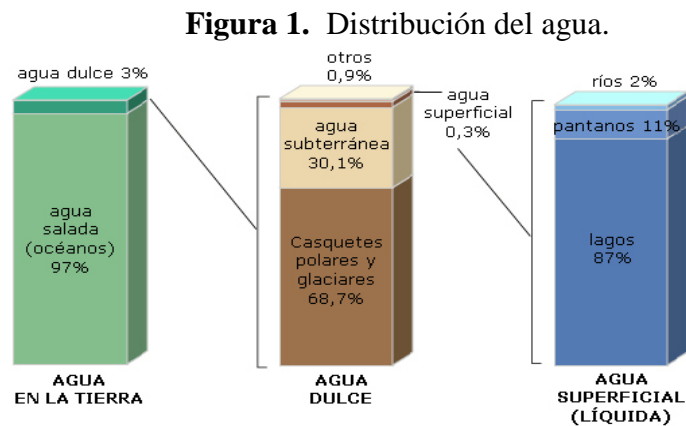
CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Agua

El agua es la sustancia líquida vital de todo ser vivo, la cual cubre el 71% de la superficie en la tierra, principalmente se encuentra en océanos, lagos y ríos ¹³.

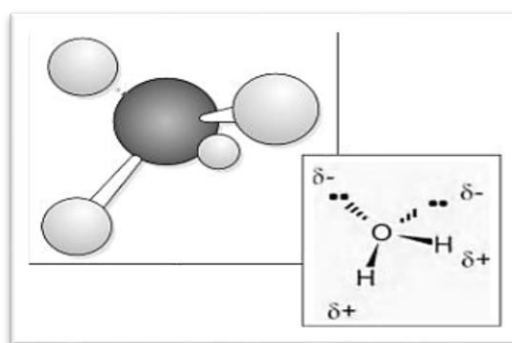
Los océanos representan un porcentaje de casi el 97% del agua salada en el planeta, mientras tanto que el 3% restante corresponde al agua dulce. Los glaciares corresponden al 68.7% de agua dulce mientras que el 0.9% tienen acceso al agua de superficie. Los lagos conforman el 87%, pantanos 11% y ríos el 2%. En la figura 1, se puede apreciar la distribución completa del agua.



Fuente: ¹³.

El agua está conformada por dos moléculas de hidrógeno y una de oxígeno, siendo su fórmula molecular (H_2O), es un solvente muy importante en la realización de procesos metabólicos ¹⁴. La molécula del agua está conformada por una carga eléctrica positiva y una carga eléctrica negativa en la otra, dando a entender que las cargas eléctricas opuestas tienden a atraerse las unas con las otras, así como se muestra en la figura 2.

Figura 2. Molécula del agua y su capacidad de formar puentes de hidrógeno



Fuente: ¹⁴.

1.1.1. Contaminación del Agua

La contaminación del agua representa un serio problema que amenaza al medio ambiente y a los seres vivos, a través del tiempo la salud de la población en general ha sufrido afecciones por el consumo de aguas contaminadas de manera directa o indirecta. Sin embargo, estas enfermedades como el cáncer, producto de este tipo de aguas han logrado controlarse gracias a las nuevas tecnologías y tratamientos para depuración de aguas desarrollados por las mismas empresas industrializadas tales como; minería, tratamiento de aguas, entre otras ¹⁵. En la figura 3 se muestra la polución del agua producto de uso industrial.

Figura 3. Polución de la Industrialización en el agua



Fuente: ¹⁵.

Los vertidos de aguas residuales no son los únicos que afectan el medio acuático, sino también la bioacumulación de sustancias químicas que son expuestas directamente en los suelos y sedimentos, la mala disposición de residuos que son expulsados directamente a los océanos provocando un sin número de afectaciones en las personas, animales y al medio ambiente ¹⁶.

En la Tabla 1, se indica los límites máximos permisibles de concentración de algunos metales pesados que afectan los diferentes tipos de agua.

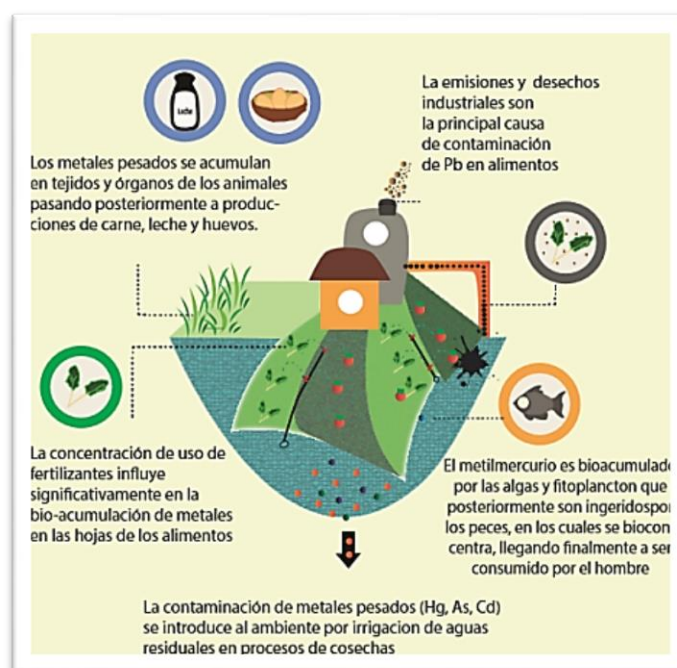
Tabla 1. Límites máximos permisibles de algunos metales en el agua

Tipo de agua	Unid.	Hg	As	Cd	Pb	Cr
Agua de consumo humano	mg/L	0.001	0.05	0.01	0.05	0.05
Agua marina y de estuarios	mg/L	0.0001	0.05	0.05	0.01	0.5
Agua de uso agrícola	mg/L	0.001	0.1	0.01	0.05	0.05
Agua para uso pecuario	mg/L	0.01	0.2	0.05	0.05	1

Fuente: ¹⁷

La tasa de contaminación del agua es estimada en un total de 2000 millones de metros cúbicos diarios, esta contaminación es ocasionada por los metales pesados por vía antrópica y natural ¹⁸. Así como se muestra en la siguiente figura 4:

Figura 4. Contaminación de agua por metales pesados.



Fuente: ¹⁸.

1.2. Metales pesados

La toxicidad de los metales pesados en el medio ambiente continúa siendo un tema de gran interés, debido a que se acumulan en los tejidos vivos de los seres humanos, así como también ocasionan daños cerebrales y enfermedades cancerígenas ¹⁹.

1.2.1. Cromo

El cromo (Cr), plomo (Pb) y cadmio (Cd) son mayoritariamente contaminantes para el medio ambiente, el cromo existe en medio acuoso en estados de oxidación (III y VI) ²⁰; sin embargo, el Cr^{+6} es quinientas veces más tóxico que el Cr^{+3} , según Hatano en 2018. La toxicidad del Cr^{+6} se asocia con el cáncer de pulmón, afecciones renales, gástricas y hepáticas, mientras que el Cr^{+3} es considerado esencial para el cuerpo humano, especialmente en el metabolismo de la glucosa y para las plantas en menores

concentraciones ²¹. Las aguas residuales de estos procesos contienen Cr^{+3} y Cr^{+6} en concentraciones que oscilan entre 10 y 1000 (mg/L)²².

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la concentración máxima permisible de cromo hexavalente (Cr^{+6}) es 0,05mg/L en el agua potable. Este valor de concentración máximo permisible se mantuvo desde 1958 hasta 1993. Dando a conocer que en el último año, pusieron en duda el valor debido a la alta capacidad cancerígena del Cr^{+6} por inhalación y genotoxicidad ¹⁷.

1.2.1.1. Aplicaciones industriales del Cromo

El cromo tiene una variada clase de aplicaciones en el sector industrial, como por ejemplo: para elaborar pigmentos, baterías, fungicidas, para curtir pieles, en el tratamiento de superficies, en la producción de papel, en la industria de textiles, elaboración de cemento, siderurgia, galvanoplastia y procesos de refinería de petróleo ²³.

1.2.1.2. Contaminación por cromo

La contaminación por cromo se ve principalmente en los sistemas acuáticos, el cromo hexavalente se presenta en forma soluble y se transporta por medio del agua, luego se transforma en cromo trivalente al reducirse en especies orgánicas, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y azufre (S); se alojan en especies de ecosistemas acuáticos comúnmente en peces como el bagre, las ostras y almejas con el caparazón blando. En los suelos el Cr^{+6} es sumamente inestable y es fácil de adsorber, es muy tóxico incluso en mínimas concentraciones ²⁴.

1.2.1.3. Presencia de cromo en el Ecuador

Este metal es un elemento que se encuentra presente en plantas, suelos, ciertos animales y en los gases de los volcanes, el cromo es usado en la elaboración de ladrillos para hornos utilizados en la metalurgia, en galvanoplastia como protector anticorrosión, entre otras.

En Ecuador, se ha detectado la presencia de dicho metal principalmente en el agua y de esta manera penetra en el suelo, causando fitotoxicidad reduciendo por completo el ciclo de la planta. El nivel máximo de cromo en los alimentos grasos es de 810 ug/kg ²⁵.

1.3. Software Design Expert



Desing Expert Software es un método estadístico producido por *stateease*. Este software fue lanzado por primera vez en el año de 1996 con la finalidad de diseñar experimentos para determinar la formulación óptima de un proceso. Se divide en tres opciones de direcciones de investigación en función del diseño experimental que se va a realizar ²⁶.

1.3.1. Diseño full factorial

El diseño factorial es una aplicación de ecuaciones de regresión para proporcionar un modelo que relaciona la variable de respuesta y una o más variables independientes. Los diseños full factorial son los más comunes para mejorar procesos. Los factores se utilizan para buscar efectos de las variadas condiciones en los resultados de estudio, también para conocer cómo se cuantifican las interacciones en los mismos ²⁷.

Este diseño se compone de factores, niveles y efectos; los factores son la magnitud de las variables independientes que afectaran los resultados, producción o variable dependiente, pueden dividirse en cuantitativos y cualitativos. El nivel es un valor o constante de un factor, mientras que los efectos son cambios en la respuesta que causan las variaciones en el nivel de los factores ²⁶. En la figura 5, se muestra la estructura del software Design Expert 11 de acuerdo a los diseños existentes en el programa, entre ellos; Full factorial Design, Resolution IV Design, Resolution V (or Higher) Design y Resolution III Design.

Figura 5. Estructura del Software Expert Design (Factores y Niveles)

		Number of Factors													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Number of Runs	4	2^2	2^{3-1}												
	8		2^3	2^{4-1}	2^{5-2}	2^{6-3}	2^{7-4}								
	16			2^4	2^{5-1}	2^{6-2}	2^{7-3}	2^{8-4}	2^{9-5}	2^{10-6}	2^{11-7}	2^{12-8}	2^{13-9}	2^{14-10}	2^{15-11}
	32				2^5	2^{6-1}	2^{7-2}	2^{8-3}	2^{9-4}	2^{10-5}	2^{11-6}	2^{12-7}	2^{13-8}	2^{14-9}	2^{15-10}
	64					2^6	2^{7-1}	2^{8-2}	2^{9-3}	2^{10-4}	2^{11-5}	2^{12-6}	2^{13-7}	2^{14-8}	2^{15-9}
	128						2^7	2^{8-1}	2^{9-2}	2^{10-3}	2^{11-4}	2^{12-5}	2^{13-6}	2^{14-7}	2^{15-8}

 Full Factorial Design	 Resolution IV Design
 Resolution V (or Higher) Design	 Resolution III Design

Fuente:²⁶.

1.3.2. Metodología de Superficie de respuesta

La metodología de superficie de respuesta es un método que reúne técnicas estadísticas y matemáticas, útiles en la modelación y análisis de problemas en los que la respuesta tiene la influencia de diversas variables, esta metodología relaciona una respuesta o variable de salida con los datos de entrada ²⁸. Si se encuentra en una zona con una respuesta óptima se procede a realizar un modelo para que esta zona se conecte con la zona que contiene la respuesta óptima y así realizar los respectivos análisis ²⁶.

La metodología de superficie de respuesta ha sido ampliamente utilizada para diseñar prototipos que modelen las condiciones del proceso, una de las más importantes ventajas es economizar el tiempo y dinero, de esta manera se consigue reducir el número de ensayos y/o experimentos ²⁹.

1.3.3. Central Composite Design (CCD)

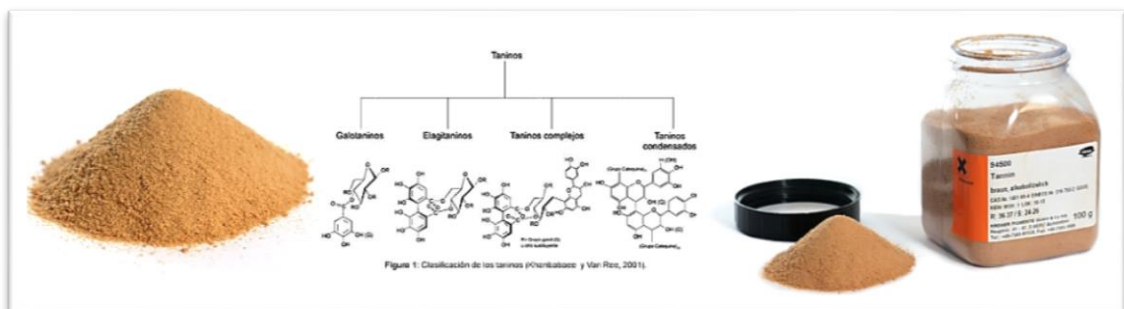
Central Composite Design es una técnica de optimización que brinda una ventaja para optimizar problemas de diseño multifactorial con números óptimos de corridas experimentales, además de sugerir menor cantidad de experimentos, lo cual implicaría reducción de los costos de producción, tiempo y esfuerzo ³⁰.

1.4. Taninos

Los taninos se conceptualizan como metabolitos secundarios y contienen sustancias de sabor amargo que se producen en el interior de los vegetales y se dispersan en sus diferentes partes como en la corteza, frutos, hojas, raíces y semillas, se encuentran en las diversas familias de este reino. Tienen la capacidad de formar fuertes complejos con macromoléculas y minerales y por consiguiente la buena defensa de las plantas para combatir a los microorganismos y herbívoros ⁸.

Los taninos pertenecen a grupos de compuestos fenólicos amorfos coloidales no cristalizables, están compuestos por carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O), su peso molecular oscila entre los 500 y 3000, tiene estructura química compleja y al mantener contacto con el grupo de proteínas se desnaturalizan ³¹. El nombre tanino se debe por una técnica llamada **“tanning”** que significa curtido de pieles y consiste en la conversión de estas pieles de animales en cuero, proceso en el cual se utilizan compuestos fenólicos ⁸. En la figura 6, se muestra la forma física de los taninos comerciales y sus formaciones estructurales.

Figura 6. Taninos Comerciales



Fuente: ³²

La fórmula química de los taninos es $C_{76}H_{52}O_{46}$, las curtientes reaccionan con proteínas de las fibras de colágeno y se unen incrementando temperatura de retracción, sus funciones son variadas, una de ellas es formar aceites esenciales, lignina, resinas, y algunos protectores que tienen como contenido: fungicidas y bacteriostáticas, moderan oxidaciones y funcionan como sustancias de reserva ⁸. Una de las características importantes de los taninos vegetales es que tienen la capacidad de reaccionar también con iones de metales pesados en soluciones acuosas ³².

1.4.1. Clasificación de los Taninos

Los taninos se clasifican en dos grupos ³³:

- ✓ Taninos hidrolizables
- ✓ Proantocianidinas o taninos condensados

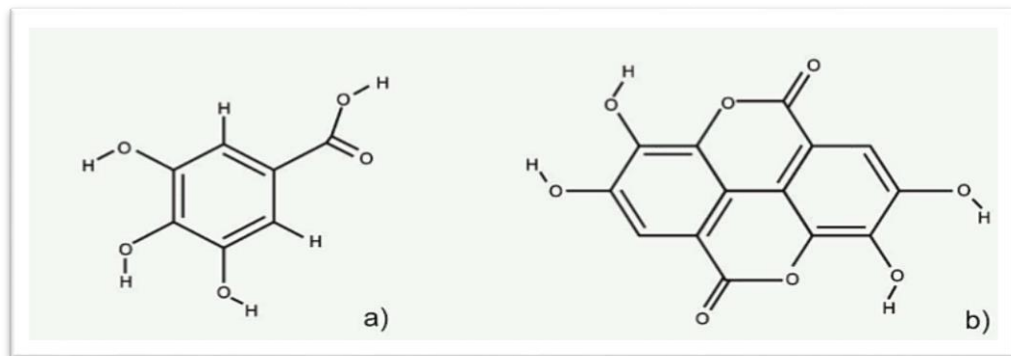
Existe un grupo en minoría llamado florotaninos.

1.4.1.1. Taninos hidrolizables

Denominados también pirogálicos, desde 1989 el estudio de este grupo de taninos ha determinado la estructura de más de 750 nuevos taninos hidrolizados, éstos son ésteres de ácidos fenólicos (ácidos gálico y-elágico) con un azúcar (glucosa) o también un polialcohol ³⁴.

Los taninos hidrolizables son producidos por una derivación de vía del ácido shikímico que guía cuando se produce el ácido gálico ³⁴. En la figura 7, se indican los grupos de taninos luego de una hidrólisis ácida que libera ácido gálico o ácido elágico, son denominados también con el nombre de galotaninos o elagitaninos su estructura es de moléculas lineales de glucosa que se entrelazan a las funciones carboxilo de los grupos hexahidroxidifénicos del ácido elágico, por el contrario de los galotaninos que se constituyen por núcleos de glucosa en forma cíclica formando enlaces con la función ácida del ácido gálico ¹².

Figura 7. Derivados de hidrólisis de taninos hidrolizables



Fuente:¹⁰.

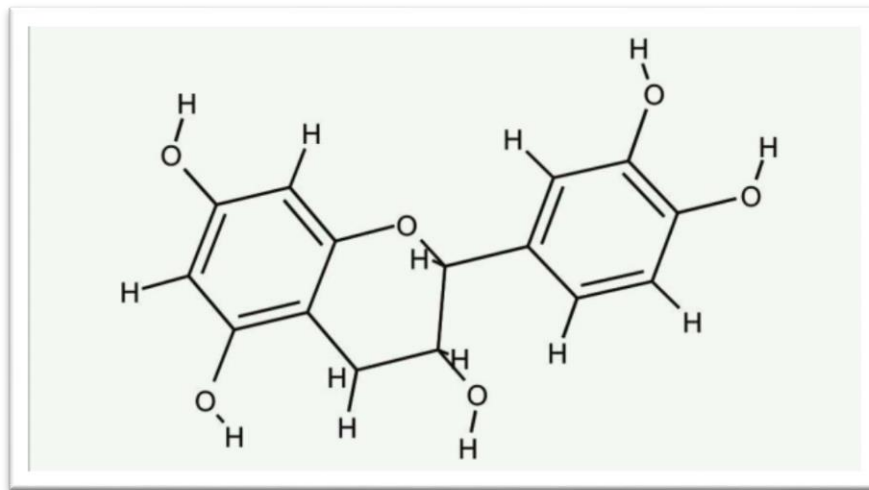
1.4.1.2. Taninos condensados

Inicialmente se llamaban leucoantocianinas, luego en los años 60 gracias a las investigaciones de Klaus Weinges junto a Heidelberg, se caracterizaron aislando las proantocianidinas dímeras principales (β -1, β -2, β -3 y β -4) y sus peracetatos ³⁴.

Una característica significativa es que los taninos condensados liberan a partir de una hidrólisis ácida una antocianidina, el tanino de la semilla libera cianidina y recibe el nombre de procianidina, cuando el tanino proviene del hollejo libera una mezcla de procianidina y prodelfinidina, el nombre proantocianidina se usa cuando no se conoce la antocianidina que se forma, químicamente hablando se refiere a polímeros de flavonoides ¹².

Los taninos condensados presentan propiedades fisicoquímicas, por ejemplo: son solubles en agua y también en compuestos polares (alcoholes), son insolubles en disolventes (éter etílico y cloroformo), poseen la capacidad de precipitar en agua de cal y formar complejos con cobre (Cu), mercurio (Hg), plomo (Pb), estroncio (Sr) y zinc (Zn), se oxidan en medio ácido; al tener contacto con cloruro férrico Cl_3Fe , entre otras sales, las proteínas toman color y precipitan en soluciones acuosas. Este grupo de taninos tiene estructura fenólica, es astringente, antioxidante, inhibidor enzimático y sirve como antídoto cuando se presentan intoxicaciones a causa de metales pesados y alcaloides ⁸. En la figura 8 se identifica la estructura de los taninos condensados.

Figura 8. Estructura de taninos condensados



Fuente:¹⁰.

1.4.2. Aplicaciones Industriales de Taninos.

Los taninos condensados forman parte del 90% de la producción de todos los grupos de taninos, se aplican para preparar adhesivos y resinas, así como también para curtir pieles de algunos animales, son más resistentes al agua y calor para fabricar artículos de cuero, suelen utilizarse para la elaboración de tintes, aprovechando la reacción de los taninos

con el cloruro férrico, de esta manera se obtienen varios tonos; representa una participación muy importante como clarificantes y conservantes en productos enlatados y embotellados, por ejemplo el vino generalmente. En el área de medicina se usan contra las hemorragias, supuración, enfermedades de encías, para la caída de cabello y como antídoto de compuestos metálicos y alcaloides ⁸.

Los taninos también son utilizados en la industria de alimentos, tiene la propiedad de antioxidante de jugo de frutas y bebidas embotelladas, actúa como coagulantes y floculantes en los tratamientos de aguas, en la fabricación y producción de cauchos ³⁵.

1.4.3. Semillas de Uvas (*Vitis vinifera*)

Los taninos condensados o proantocianidinas identificadas en las semillas de uvas (*Vitis vinifera*) se los extrae principalmente de la pomada de uva. Esta pomada está formada por los hollejos, tallos y mayoritariamente las semillas. Estas semillas de origen vegetal poseen oligómeros y polímeros de catequina y epicatequina unificados por el enlace C₄-C₈. La catequina y epicatequina son denominados polifenoles antioxidantes procedente de las plantas. Los taninos de este tipo son denominados polímeros flavan-3-ols (catequinas y epicatequinas) ⁹. Indicando que los taninos condensados en las semillas de uvas están presentes en un rango aproximado de 75 – 95%.

1.4.4. Taninos comerciales de semillas de uvas

Los taninos condensados de uvas (proantocianidinas) son sustancias fenólicas de suma importancia en las características sensoriales del vino ³⁶, estas moléculas contienen un gran número de unidades de polimerización, de orden 11 en las semillas y 30 en los hollejos, una de las propiedades de este tipo de taninos es que poseen la capacidad para unirse a las proteínas ³⁷.

Los taninos comerciales son un producto enológico internacional cuyo reglamento CE 606/2009; indica que su composición no está clasificada como peligroso ³⁸.

Tanicol Vintage, son taninos condensados o proantocianidinas provenientes de la semilla de uva, que comúnmente se aplica en la industria de vinos. Dichos taninos son un factor fundamental para la elaboración de materiales adsorbentes para la eliminación de metales pesados. En la Tabla 2, se muestra la composición de *Tanicol Vintage* suministrado por AGROVIN S.A, empresa ubicada en Alcázar de San Juan, Ciudad Real, España.

Tabla 2. Composición de Taninos comerciales (*Tanicol Vintage* de AGROVIN S.A).

Composición	Especie	Límite
Taninos condensados o proantocianidinas.	Semilla de Uva (<i>Vitis vinifera</i>)	-
Fenoles Totales	-	> 65%
Sulfitos	-	No especifica

Fuente: ³⁹

1.5. Caracterización del material

1.5.1. Titulación Boehm

La Titulación Boehm (TB) es empleada usualmente para caracterizar grupos ácidos de las superficies de los biocarbones. Este método divide los grupos ácidos en tres categorías: carboxílicos, lactónicos y fenólicos ⁴⁰.

El método de TB en sí, se puede dividir en dos partes principales, primeramente el material adsorbente se trata con una base de reacción, los grupos de oxígeno más ácidos en la superficie del material adsorbente neutralizan la base, segundo la cantidad que no ha sido consumida de la base se cuantifica mediante una titulación ácido-base, por lo tanto TB se puede considerar una titulación inversa de los grupos de oxígeno en el material adsorbente ⁴¹.

El concepto en las valoraciones de TB es que los ácidos neutralizan las bases y las bases son neutralizadas por ácidos, ambos de mayor concentración, las bases incluyen pueden ser: hidróxido de sodio (NaOH), carbonato de sodio (Na₂CO₃) y bicarbonato de sodio (NaHCO₃), la titulación con NaOH neutralizará los grupos carboxilos, lactónicos y fenólicos, la titulación con Na₂CO₃ neutralizará solo los grupos carboxilo y lactónico, por último la titulación con NaHCO₃ sólo neutralizará los grupos carboxilo ⁴².

1.5.2. Potencial de carga cero (PZC)

El potencial de carga cero (PZC) es el valor del potencial de hidrógeno (pH) que indica que la carga neta total sea interna o externa de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir iguales positivos y negativos ⁴³.

El potencial de carga cero, es un concepto fundamental en electroquímica interfacial, se revisa utilizando el modelo Poisson- Boltzmann el cual calcula la relación de carga superficial causada por electrones metálicos libres que entran en la fase de solución, según este método el PZC disminuye cuando el espacio de vacío entre la fase de solución y la superficie del metal se vuelve más estrecho ⁴⁴.

1.6. Adsorción

El término adsorción es un fenómeno físico que acumula y concentra un material o sustancia en una superficie, esta sustancia representa la fase líquida y es denominada adsorbato y la fase que representa la parte sólida se define como adsorbente, las fuerzas entre moléculas implicadas en el proceso de adsorción son de igual naturaleza que las fuerzas que existen en un líquido o sólido y se compensan en toda dirección. Cuando no existe equilibrio entre estas fuerzas aparece otra normal a la superficie el cual es el proceso de adsorción, la energía de este fenómeno indica el tiempo que permanece en la superficie del adsorbente. Este proceso, cuando las fuerzas son covalentes es denominado adsorción química ⁴⁵.

Por el contrario, la adsorción física o denominada también fisisorción es un mecanismo en el que interactúan fenómenos electrónicos que se producen por las fuerzas de Van der Waals, estas interacciones pueden ser: dipolo – dipolo, dipolo permanente – dipolo inducido, dipolo - cuadrupolo y la interacción de las nubes electrónicas, se conocen también como fuerzas de dispersión. Aquí la molécula que se adsorbe no se encuentra en un solo lugar de la superficie sino que se dispersa en la interfase, motivo por el cual las fuerzas de atracción de los metales a la superficie del sólido son débiles ⁴⁶. En la Tabla 3, se muestran las diferencias que existen entre la adsorción física y la química.

Tabla 3. Diferencias entre adsorción física y química.

Propiedad	Adsorción física	Adsorción química
Entalpía de adsorción	< 83 KJ mol ⁻¹	83 KJ-420 KJ mol ⁻¹
Especificidad	Baja	Alta
Tipo de interacción	Fuerzas de dispersión	Enlaces químicos
Reversibilidad	Reversibilidad	Irreversibilidad

Control de reacción	Difusión	Reacción química
----------------------------	----------	------------------

Fuente: ⁴⁷.

El término adsorción se asocia con el fenómeno capaz de captar pasivamente sustancias contaminantes, que resulta óptimo para diversos tratamientos a escala industrial, en relación a la aplicación en métodos fisicoquímicos, en este proceso utilizan materiales con origen biológico generalmente que se encuentren de forma abundante en la naturaleza y se transformen a materiales bioadsorbentes, este fenómeno resulta factible si se aplica e impulsa a crear alternativas económicas y amigables con el medio ambiente, como la depuración de aguas residuales con costos mínimos de operación, para separación de metales tóxicos en disoluciones acuosas ⁴⁵.

En la Tabla 4, se muestran algunas ventajas y desventajas que posee el proceso de la adsorción.

Tabla 4. Ventajas y desventajas de la adsorción.

VENTAJAS	DESVENTAJAS
Muy efectivo a bajas concentraciones del metal tóxico	El costo de la regeneración del adsorbente puede ser muy elevado
Fácil operación	La capacidad de adsorción depende directamente del pH
Fijación de metales en otros cationes	Elimina o reduce la concentración de materiales suspendidos antes que el efluente esté en tratamiento
Recuperación de metales pesados	
El material adsorbente puede regenerarse	

Fuente: ⁴⁷.

1.6.1. Bioadsorción

La eliminación de metales o no metales y partículas de diminuto tamaño de una solución por medio de cualquier componente biológico se conoce como bioadsorción ⁴⁸.

La bioadsorción es un proceso físico-químico en el que la concentración del adsorbato, en este contexto los metales pesados, se adsorbe en la bio-superficie. En general, esta superficie biológica no es biomasa viva, es un mecanismo rápido y reversible que une iones metálicos de soluciones acuosas en grupos funcionales ⁴⁹.

Actualmente, la bioadsorción está convirtiéndose en una alternativa potencial para el tratamiento de aguas residuales, especialmente para la remoción de metales pesados, sin embargo se siguen realizando estudios experimentales antes de considerar esta aplicación a escala industrial, principalmente por lo inestable y baja capacidad de resistencia mecánica de la biomasa, a pesar de estas desventajas, la bioadsorción tiene muchas otras ventajas en comparación con otros tratamientos, por ejemplo, su alta eficiencia para una amplia gama de condiciones de pH y temperatura, fácil recuperación de material adsorbido y bajo costo de producción, además de poseer una ventaja adicional de trabajar con biomasa inerte lo cual reduce la posibilidad de contaminación, efectos tóxicos y actividades metabólicas ⁴⁹.

1.6.1.1 Bioadsorbentes

La economía y eficiencia de la tecnología de bioadsorción depende de la eficacia de los materiales bioadsorbentes, la disponibilidad de los mismos, rentabilidad del proceso y la fácil disponibilidad de las fuentes biológicas tales como: microorganismos (algas, hongos, malezas, bacterias, levaduras, productos de desecho agrícola), los bioadsorbentes, independientemente de su origen han demostrado la eficacia en la eliminación de metales, los microbianos se han desarrollado en laboratorio u obtenido de diversas industrias, los bacterianos (bacterias gram positivas y gram negativas), fuentes vegetales (cáscara de arroz, trigo, salvado, frutas o verduras, corteza de árboles, entre otras); las capacidades de bioadsorción de la biomasa se determinan a través de estudio de equilibrio ⁵⁰.

1.6.2 Estudio de pH

El potencial de hidrógeno (pH) es uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción debido a que incide mucho la acidez en la carga neta de la superficie del adsorbente. Hay maneras en las que el pH influye directamente en la capacidad de adsorción tales como; el estado de sitios activos de biomasa, variación de pH del medio y la disponibilidad para enlazar compuestos en disolución, los valores de pH muy

extremos podrían dañar la estructura porosa del material adsorbente y es imprescindible la especificidad y solubilidad del metal ⁵¹.

1.6.3 Estudio de equilibrio

El estudio de equilibrio más conocido como isothermas de adsorción, interceptan una descripción específica con respecto al comportamiento de las interacciones entre adsorbato-adsorbente, la cual genera información relevante sobre la capacidad de adsorción estudiada ⁵².

La capacidad de adsorción/ bioadsorción de un adsorbente específico se puede estudiar en función de los cationes metálicos en solución, existen tres modelos dentro del estudio de equilibrio los más usados son Langmuir y Freundlich ⁴⁹.

1.6.3.1 Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo teórico matemático, la cual indica su validez dentro de la adsorción en una monocapa sobre una superficie independiente completamente homogénea. Además, dicha adsorción se restringe por completo a una monocapa permitiendo así la inexistencia de interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato ⁵³. En la ilustración 1 se muestra el modelo no lineal de Langmuir:

Ilustración 1. Modelo no Lineal de Langmuir	
ECUACIÓN:	DONDE:
$q_e = \left(\frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \right)$	<p>q_e: Concentración en equilibrio</p> <p>q_{max}: cantidad máxima del metal/peso del material. (mmol/g).</p> <p>b: afinidad de los sitios de unión. (L/mmol).</p> <p>C_e: concentración del metal (mmol/L).</p>

1.6.3.2 Isotherma de Freundlich

El modelo matemático isoterma de Freundlich es una ecuación empírica, asume que la superficie del material adsorbente es energéticamente heterogénea, su proceso trata de adsorción multicapa. La isoterma de Freundlich al igual que la de Langmuir consideran

la inexistencia de interacciones laterales entre moléculas que son previamente adsorbidas, indicando que solo adsorbe una monocapa ⁵³. La ilustración 2 presenta la ecuación no lineal del modelo matemático Freundlich:

Ilustración 2. Modelo no Lineal de Freundlich	
ECUACIÓN:	DONDE:
$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}}$	<p>q_e= Concentración en Equilibrio. k_f: capacidad de adsorción. (mmol/g). n: Intensidad de adsorción. C_e: concentración del metal (mmol/L).</p>

1.6.4 Cinética de adsorción

La adsorción es el proceso mediante el cual las moléculas de soluto se adhieren a la superficie de un adsorbente, la cinética de adsorción es representada por una curva o línea que describe el porcentaje de retención de un soluto desde un ambiente acuoso a la superficie de un material sólido a una dosis, temperatura, velocidad de flujo y pH de los diferentes adsorbentes que se utilizan.

Este estudio involucra dos procesos, los cuales son: fisisorción y quimisorción, que representa el estudio de fuerzas de atracción débiles (van der Waals) y la formación de un enlace fuerte entre el soluto y el adsorbente que implica la transferencia de electrones, respectivamente ⁵⁴.

Existen tres modelos fundamentales para la modelación de la cinética en la adsorción, entre ellos; modelo Lagergren (Pseudo primer orden), Pseudo segundo orden y Elovich ⁵⁵.

1.6.4.1 Modelamiento cinético-Pseudo de primer orden (PPO).

El modelo PPO es considerado como el primer modelo de la cinética, también conocido como Lagergren. Este modelamiento define el estudio de adsorción de un sistema interrelacionado un sólido-líquido.

El modelo Lagergren de pseudo de primer orden se lo describe matemáticamente en la ecuación (1):

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

Dónde:

q_t y q_e: Capacidad de adsorción en equilibrio – tiempo. (t), (mol/kg).

k₁: constante de tasa de adsorción PPO (g/mg*min)⁵⁵.

t= tiempo. (min)

1.6.4.2 Modelamiento cinético-Pseudo de Segundo Orden (PSO).

El modelo PSO también conocido como Ho, es un proceso en el que relaciona un mecanismo de adsorción, destacándose por la estimación de carga en equilibrio⁵⁶.

El modelo Ho de pseudo de segundo orden se lo describe matemáticamente en la ecuación (2):

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

Dónde:

q_t= Capacidad del soluto adsorbido (mg/g) en el tiempo (t).

q_e= Capacidad de adsorción – equilibrio.

t= tiempo (min)

k₂=Constante de velocidad de la tasa de adsorción PSO (g/mg*min)

CAPÍTULO II

2 METODOLOGÍA

2.1 Ubicación de la Investigación

La presente investigación se realizó en el Laboratorio de Investigaciones, ubicado en la Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala (UTMACH).

2.2 Materiales, Reactivos y Equipos.

2.2.1 Materiales

- Bata de laboratorio
- Papel filtro liso
- Papel parafilm
- Papel filtro cuantitativo chm by CHMLAB Group
- Embudos de vidrio
- Tubos de ensayo de vidrio
- Tubos falcon de 15ml y 50ml
- Vasos de precipitación de 25ml - 50ml – 100ml
- Balones volumétricos de 10ml – 25ml – 50ml – 100ml – 250ml-1000 ml
- Pipetas volumétricas 5ml – 10ml – 25ml
- Pipetas graduadas 1ml – 2ml – 5ml – 10ml
- Crisoles
- Tamiz 250 μ m
- Pera de succión
- Gradillas
- Pissetas
- Espátula
- Bureta
- Varillas de agitación
- Luna de reloj
- Micropipeta de 100ul – 1000ul.
- Papel aluminio

2.2.2 Reactivos

- Metanol (CH₃OH) 20%
- Tanino comercial de semillas de uvas (TANICOL VINTAGE)
- Formaldehído (CH₂O) 37%
- Ácido p-tolueno sulfónico (C₇H₈O₃S)
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Acetona (C₃H₆O) 99.7%
- Carbonato de sodio (Na₂CO₃) 0.05M
- Bicarbonato de sodio (NaHCO₃) 0.05M
- Ácido clorhídrico (HCl) 0.05M
- Dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇)
- Ácido nítrico (HNO₃) 0.01M
- Estándar de Cromo (1000 ppm)
- Agua desionizada
- Agua destilada

2.2.3 Equipos

- Balanza analítica (SHIMADZU AUX 200)
- Plancha de agitación (CIMAREC)
- pH metro (METTLER TOLEDO)
- Estufa (MEMMERT VN6400 4051785)
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica (SHIMADZU AA - 6300)
- Campana de extracción

2.3. Diseño full factorial y metodología de superficie de respuesta.

Para la elaboración de geles de taninos condensados provenientes de uvas (*Vitis vinifera*), se realizó un experimento full factorial ejecutado a través del software Design Expert 11.

El experimento factorial (2^k) se ejecutó aplicando el diseño 2^3 debido a que la metodología del presente trabajo de titulación se enfoca en dos niveles y tres factores, los diversos parámetros del proceso para elaborar los materiales bioadsorbentes se estudiaron con la metodología de superficie de respuesta (MSR) con el diseño Central Composite Design (CCD), la cual es adecuada para ajustar una superficie y optimiza el proceso, permitiendo un mejor análisis de la interacción entre estos parámetros. El número de

corridas experimentales de CCD para las variables (concentración F/T, % de tanino y pH) consiste en un número de 14 corridas de puntos no centrales y 3 corridas de puntos centrales concluyendo con un total de 17 experimentos a realizar, es así como se establecen los tres factores principales para que las muestras tengan propiedad quelante. El rango de los niveles se detalla en la Tabla 5.

Tabla 5. Factores y Niveles para el diseño factorial

Factores	Niveles
Concentración de F/T (mmol F/g de T)	0.5 – 10
pH	5 – 10
Taninos (%)	5 – 40

Fuente: Elaboración propia.

El experimento full factorial 2^3 finaliza al ingresar las condiciones de los factores y el rango (mayor y menor) de los dos niveles en el Software Design Expert 11, si bien el primer diseño factorial indica que deberían realizarse 19 ensayos, para optimizar el proceso se aplica la metodología de superficie de respuesta la cual arroja un total de 17 ensayos a realizar.

La Tabla 6 indica la estructura de valores obtenidos por la metodología de superficie de respuesta CCD, sin embargo, los datos son concentraciones (%), por lo que se requiere convertir el % de taninos a gramos (g), y la concentración de formaldehído a volumen (ml), el pH permanece siendo el mismo. En las fórmulas 3 y 4 se detallan el proceso de las respectivas conversiones:

- **Taninos: % a gramos**

$$\mathbf{g\ Tanino} = \frac{\text{vol muestra} * \% \text{ Tanino}}{100} \quad (3)$$

Dónde:

Vol. muestra: volumen de la muestra independiente (25ml)

% Tanino: valor dado por CCD (**Tabla 6**)

- **Concentración de formaldehído a volumen (ml):**

$$\text{ml CH}_2\text{O} = \frac{(\text{concentración mmol CH}_2\text{O/g Tanino}) \cdot 0.030 \frac{\text{g}}{\text{mmol CH}_2\text{O}} \cdot (\text{g Tanino}) \cdot 100}{\text{densidad CH}_2\text{O} \cdot \% \text{CH}_2\text{O}} \quad (4)$$

Dónde:

Concentración mmol CH₂O /g T: Valor dado en tabla factorial (Ver Tabla 8)

$$\text{Peso molecular (PM): } \frac{30.031 \frac{\text{mg}}{\text{mmol CH}_2\text{O}}}{1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}}} = 0.030 \frac{\text{mg} \cdot \text{g}}{\text{mmol} \cdot \text{mg}} = 0.030 \frac{\text{g}}{\text{mmol CH}_2\text{O}}$$

Tanino g: valor del tanino en gramos, aplicando la formula anterior.

Densidad CH₂O: 1.09g/cm³

% CH₂O: concentración de formaldehído 37%

La nueva estructura de datos que contiene la masa y el volumen que se proporcionarán en las muestras independientes se muestran en la Tabla 7.

2.4. Elaboración de geles a base de taninos condensados

La concentración de formaldehído requerido es dependiente de la condiciones específicas y de la fuente de taninos condensados que se vaya a utilizar, estudios anteriores han demostrado que una concentración entre 1 a 5.7 mmol de formaldehído/ g de tanino⁵⁷, atribuyen a gelificaciones exitosas, por lo cual se estableció un rango de concentración F/T de 0.5 a 10 mmol de F/ g de tanino considerando la fuente vegetal de los taninos condensados de semillas de uvas y los rangos de pH.

Los niveles de pH que se trabajaron fueron de 5, 7.5 y 10, estos rangos fueron elegidos basándonos en estudios anteriores de remoción de Cr (VI), los cuales emplearon taninos condensados provenientes de corteza de especies maderables, tales como: caqui⁵⁸ y acacia negra²¹ empleando pHs ácidos en un rango de 1 a 3, sin embargo, los taninos condensados utilizados en este proyecto fueron de una fuente vegetal proveniente de semillas de uvas, que al ser una fruta y basándonos en los estudios de Xin Huang⁵⁹ que empleó pH 7 utilizando taninos condensados de arándano y al ser de la misma especie y contener características similares, se establecieron estos niveles.

Como indica Flavia Lega Braghiroli ⁶⁰, los geles de tanino-formaldehído que contienen un porcentaje < 18% de sólido, es decir, menos cantidad de tanino tienen menor densidad y por consiguiente serán más frágiles, por el contrario a los geles con un porcentaje > 18%, para ser exactos entre 22 y 40% son más compactos y resistentes.

Tondi – Pizzi ⁶¹ dosificó alcohol furfurílico, formaldehído y aditivos para la preparación de espumas rígidas utilizando tanino de mimosa, quebracho y pino, por otro lado Nakano ⁵⁸, elaboró el material adsorbente (gel) con tanino comercial de acacia, utilizando soluciones de NaOH y formaldehído.

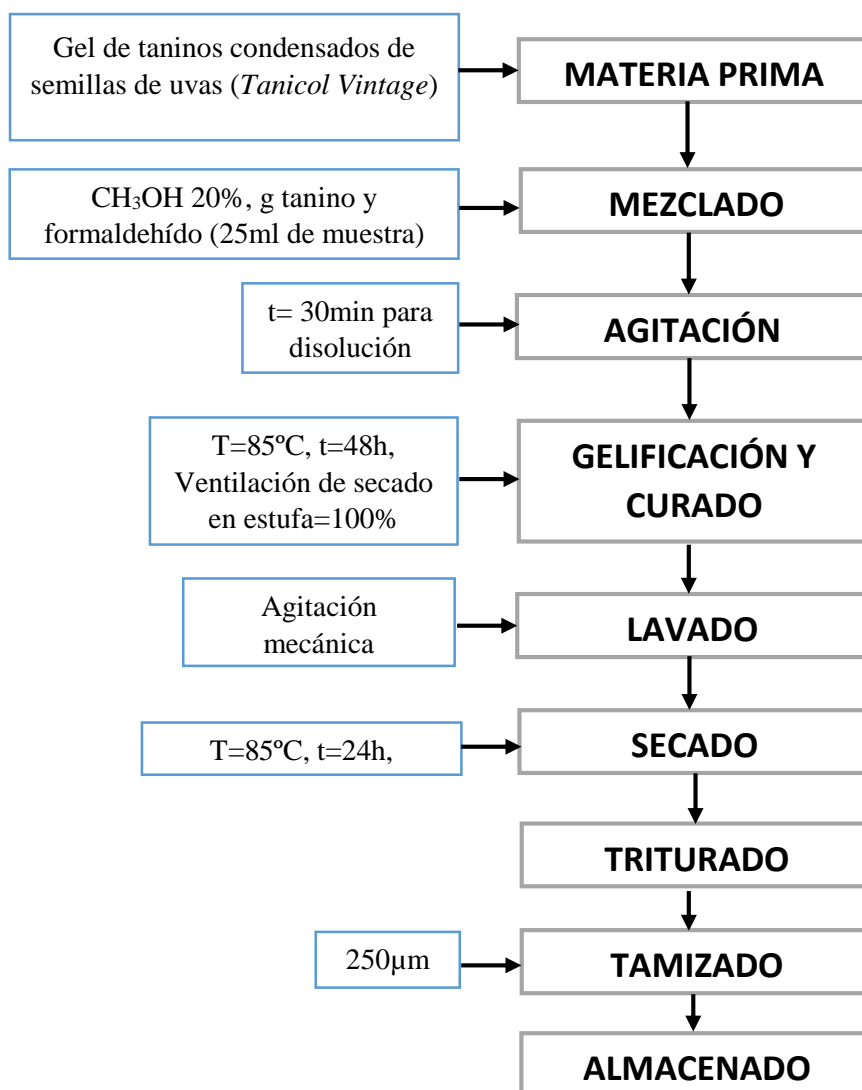
Bajo este contexto se utilizaron las metodologías de Tondi-Pizzi ⁶¹ y Natalia Rey-Raap ⁶², para realizar los experimentos a escala de laboratorio, señalando que para la disolución del tanino se utiliza una solución de metanol al 20%, a comparación de otras metodologías que trabajan con NaOH y H₂O lo que conlleva a obtener materiales con textura débil.

Los geles se prepararon disolviendo tanino comercial proveniente de la semilla de uvas (*Vitis vinifera*) suministrada por Agrovin S.A, una empresa fabricante y distribuidora de productos enológicos ubicada en España. A una solución acuosa de metanol (CH₃OH) al 20% en peso con agitación mecánica. A continuación, se añadió una solución de formaldehído (CH₂O) al 37%, permitiendo así una solución color marrón homogénea ⁶³.

El ácido p-toluenosulfónico (C₇H₈O₃S) e hidróxido de sodio (NaOH) son los reactivos de regularización para el factor de pH, ambos en estado sólido para no alterar el volumen de las soluciones ⁶³.

Los geles de taninos condensados fueron elaborados de acuerdo a los datos obtenidos por la MSR (CCD), según estos valores se ejecuta el procedimiento para la creación de los mismos a diferentes condiciones. En el gráfico 1 se muestra el diagrama de flujo para la elaboración de los geles adsorbentes que fueron utilizados en el presente trabajo de investigación.

Gráfico 1. Diagrama de flujo para la elaboración de geles de taninos condensados.



Fuente: Elaboración propia.

Para la elaboración de los geles de taninos condensados se generó un código interno para cada material bioadsorbente, con la finalidad de identificar sus condiciones, por lo cual se designó el código GFT1 hasta el GFT17 (Gel Formaldehído-Tanino).

Se preparó metanol (MeOH 20%) para disolver el soluto (tanino comercial). Posteriormente, la mezcla del solvente y el soluto se sometió a agitación mecánica durante 15 minutos para una disolución completa, luego de ello se añadió el agente reticulante (formaldehído CH₂O 37%) y se agitó mecánicamente durante otros 15 minutos⁶³. La dosis utilizada fue de 25 ml para cada muestra.

Transcurrido este tiempo se sellaron herméticamente las 17 muestras y se llevaron a la estufa a una temperatura de 85°C con ventilación al 100% durante 48 horas para que se produzcan las reacciones de gelificación y curación de los materiales ⁶². (Ver anexo 3)

Después de las 48 horas, los geles que tienen apariencia vítrea ⁶³ (Ver anexo 4), fueron retirados de la estufa y llevados a un proceso de lavado con acetona seca (C₃H₆O al 99.7%), la cual cumple una función importante que es mejorar el proceso de secado ⁶³. Las muestras fueron sumergidas en acetona seca con agitación mecánica (80 rpm) hasta su volatilización, durante 2 días, intercambiando la acetona por día.

Luego, los geles de taninos condensados fueron sometidos a un proceso de secado para que se evapore totalmente el solvente, a una temperatura de 85 °C. Para este proceso no se requiere sellado hermético ⁶², el tiempo en estufa es de 24 horas.

Se pesa 0.5 g de muestra seca, para la detección de humedad mediante el equipo analizador de humedad, las cuales no deben exceder de 9%MC (< 9 %MC), las 17 muestras elaboradas tuvieran un rango de humedad entre 5-8%MC ⁶¹.

Las muestras secas se retiraron de la estufa para su trituración en morteros y posterior tamizado para obtener un tamaño de partícula de 250 µm.

Finalmente, las muestras tamizadas se almacenaron en envases cerrados para evitar la retención de humedad y ser usados en los estudios de adsorción (Ver anexo 5).

2.5. Caracterización del material

2.5.1. Titulación Boehm

La titulación Boehm se realizó pesando 0.25g del material óptimo adsorbente en un volumen de 25ml para la preparación de muestras. Utilizando soluciones de reacción:

- **Bicarbonato de sodio:** NaHCO₃ (0.05M), neutraliza los grupos carboxílicos.
- **Carbonato de sodio:** Na₂CO₃ (0.05M), neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos.
- **Hidróxido de sodio:** NaOH (0.05M), neutraliza todos los ácidos de Brønsted.
- **Ácido clorhídrico:** HCl (0.05M), neutraliza las bases.

Las muestras fueron agitadas por 24 horas utilizando un agitador magnético, una vez que finalizó ese tiempo, las muestras son filtradas para evitar la presencia de cualquier tipo de partícula en el método. Se prosigue a tomar 10 ml de alícuota para neutralizar con:

- 20 ml de HCl (0.05M) para la solución de NaHCO₃.
- 30 ml de HCl (0.05M) para la solución de Na₂CO₃.
- 20 ml HCl (0.05M) para la solución de NaOH.

Las muestras son tituladas por retro titulación con 0.05 M de hidróxido de sodio (NaOH), luego de desgasifica con nitrógeno molecular (N₂) por 2 horas, el proceso se sigue repitiendo durante toda la titulación. Como indicador se utiliza fenolftaleína 1%, no más de dos gotas por 40 ml. Con respecto, a las muestras de HCl se titularán directamente con el hidróxido de sodio (NaOH 0.05M) ⁶⁴.

Para calcular el total de carboxílicos, ácidos, básicos y fenólicos se emplearon las fórmulas de las ecuaciones 5 y 6:

$$[HCL]V_{HCL} = [NaOH]V_{NaOH} + \left(\frac{n_{HCL}}{n_B} [B]V_B - n_{CSF} \right) \frac{V_a}{V_b} \quad (5)$$

$$n_{CSF} = \frac{n_{HCL}}{n_B} [B]V_B - [HCL]V_{HCL} - [NaOH]V_{NaOH} \frac{V_a}{V_b} \quad (6)$$

Donde:

[B]: concentración de la base mezclada con el material adsorbente.

V_B: volumen de la base mezclada con el material adsorbente.

n_{CSF} : moles de funcionalidades en la superficie que reaccionaron con la base.

V_a = volumen de la alícuota de V_b.

[HCL]: concentración de ácido agregado a la alícuota tomada de la muestra original.

V_{HCL}: Volumen de ácido agregado a la alícuota tomada de la muestra original.

$\frac{n_{HCL}}{n_B}$: Radio molar de ácido/base.

2.5.2. Potencial de carga cero (PZC)

El potencial de carga cero (pHpzc), se desarrolló utilizando GFT15, denominado como el material adsorbente de nivel óptimo a través de la MSR-CCD. Para este análisis, se utilizó una solución de NaCl 0.01N en rangos de pH que van de 2 a 12, se pesaron 0.25 g de

material adsorbente ⁶⁵, tiempo de agitación 24 horas, posteriormente se tomó el pH final con el potenciómetro.

2.6. Estudios de adsorción

Tras elaborar el material adsorbente, los geles son tamizados y almacenados en un recipiente para evitar la humedad. Una vez obtenidas las muestras, se procedió a preparar una solución patrón de 1000 mg/L de cromo a partir del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) para realizar los análisis de adsorción.

Gráfico 2. Esquema de experimentación estudios de adsorción



Fuente: Elaboración propia.

2.6.1. Preparación de la solución a partir del dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

Se pesó 2.8288 g de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), se disolvió y se agregó en un balón volumétrico de 1 litro, se diluye y luego se afora la solución para obtener una concentración patrón de cromo de 1000 mg/L. Para determinar la masa que se requieren de un compuesto a una concentración determinada se aplicó la fórmula 7:

$$conc \times \frac{Pm}{Z} \times \frac{Vp}{Vt} \quad (7)$$

Dónde:

Conc: Concentración a preparar (g/L)

Pm: peso molecular del compuesto (mg $K_2Cr_2O_7$)

Z= peso atómico del elemento (gramos del Cr)

Vp= volumen a preparar (Litros)

Vt= Volumen total (1 Litro)

2.6.2. Preparación de muestras previo a la adsorción en espectrofotometría de absorción atómica.

Se estableció una relación 1g/L para cada muestra, preparando un volumen de 25 ml de solución y 25 mg de material adsorbente. Las lecturas de concentración inicial y final de cromo se realizaron mediante en el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), preparando muestras por duplicado, previo a esto se debe elaborar una curva de calibración del cromo en el EAA. En el gráfico 2 se observa el esquema de los experimentos que se llevaron a cabo para la adsorción.

2.6.3. Estudio de pH

Como indica Tomonobu Hatano ¹ en su investigación de remoción de Cr^{+6} de una solución acuosa de $K_2Cr_2O_7$ utilizando gel de tanino de caqui, trabajó a pH 2 señalando que en medios ácidos se obtiene un mayor porcentaje de adsorción, es por ello que en el presente trabajo de titulación se hicieron pruebas de pH a 1, 3 y 5 a una concentración de 50 mg/L, utilizando el material adsorbente GFT 15 (muestra del punto central, obtenido según 1 MSR-CCD) determinando así el pH óptimo para realizar los estudios de equilibrio y cinética. Los ensayos se realizaron por duplicado con agitación mecánica de 150 rpm durante 24 horas, posteriormente las muestras se filtraron y se las leyó en el EAA.

2.6.4. Estudio de equilibrio

En el estudio de equilibrio se emplean las isothermas de Langmuir y Freundlich para ajustar los datos experimentales. Se utilizó el material adsorbente de condiciones óptimas de tanino, formaldehído y pH, establecido por CCD. La preparación de las muestras se las realizó por duplicado a concentraciones de 10, 30, 50, 75, 100, 150, 300, y 500 mg/L de cromo, con una dosificación de 1g/L, a pH 3. Luego las muestras se dejaron en agitación mecánica (150 rpm) durante 24 horas a temperatura ambiente (25°C). Posteriormente se procedió a filtrar las muestras para realizar las mediciones en el EAA.

2.6.5. Estudio cinético

Para el estudio de cinética, se utilizó el material GFT15. La dosis utilizada de bioadsorbente fue de 1g/L, utilizando dicromato de potasio para preparar un volumen de 1 litro de solución a una concentración de 50 mg/L de cromo y pH 3.

Posteriormente, se tomaron muestras cada 10 minutos durante la primera media hora, luego cada 15 minutos durante 2 horas, y finalmente se tomó muestras cada una hora, el tiempo de agitación fue de 6.5 horas.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1. Diseño full factorial y metodología de superficie de respuesta

El experimento full factorial (2^k) fue ejecutado mediante el Software Design Expert 11, para obtener las condiciones de los experimentos para la elaboración de geles de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (*Vitis vinifera*). Los mismos se obtuvieron empleando el diseño 2^3 debido a que el presente trabajo experimental propone dos niveles y tres factores utilizando una réplica y tres puntos centrales. En la Tabla 6 se observan los datos obtenidos mediante el Software Design Expert 11, recalcando el % Tanino, concentración de formaldehído y pH aplicando un modelo aleatorio simple.

Tabla 6. Diseño full factorial mediante el Software Design Expert 11.

STD	RUN	TANINO %	CONCENTRACIÓN F/T (mmol F/g T)	pH
18	1	22.5	5.25	7.5
7	2	40	10	5
9	3	5	0,5	10
11	4	40	0,5	10
2	5	5	0,5	5
13	6	5	10	10
8	7	40	10	5
14	8	5	10	10
5	9	5	10	5
16	10	40	10	10
17	11	22.5	5.25	7.5
19	12	22.5	5.25	7.5
1	13	5	0.5	5
4	14	40	0.5	5
10	15	5	0.5	10
6	16	5	10	5
15	17	40	10	10
3	18	40	0.5	5
12	19	40	0.5	10

Fuente: Elaboración propia.

Los valores expuestos en la Tabla 6, se ajustaron de acuerdo al rango de los límites que se visualizan en la Tabla 5. Los niveles establecidos indican una propiedad importante en

el desarrollo de los geles, manifestando una diferencia física en su textura por las cantidades de proporción dadas en el software.

Como se había mencionado anteriormente, se utilizó la metodología de superficie de respuesta para la optimización del proceso mediante CCD el cual indicó 17 experimentos, la Tabla 7 indica los datos de los factores: concentración de F/T, pH y % de tanino.

Tabla 7. Diseño full factorial optimizado (% de tanino, concentración de F/T, y pH) mediante Central Composite Design.

CÓDIGO	STD	TANINO %	CONCENTRACIÓN F/T (mmol F/g T)	pH
GFT	1	5	0.5	5
GFT	2	40	0.5	5
GFT	3	5	10	5
GFT	4	40	10	5
GFT	5	5	0.5	10
GFT	6	40	0.5	10
GFT	7	5	10	10
GFT	8	40	10	10
GFT	9	5	5.25	7.5
GFT	10	40	5.25	7.5
GFT	11	22.5	0.5	7.5
GFT	12	22.5	10	7.5
GFT	13	22.5	5.25	5
GFT	14	22.5	5.25	10
GFT	15	22.5	5.25	7.5
GFT	16	22.5	5.25	7.5
GFT	17	22.5	5.25	7.5

Fuente: Elaboración propia.

Una vez generada la tabla optimizada mediante la MSR-CCD, se procede a realizar conversiones, es decir, cambiar la concentración F/T a volumen (ml), el porcentaje de taninos a peso (gramos), manteniendo el mismo pH como se visualiza en la Tabla 8.

Tabla 8. Diseño full factorial optimizado (g Taninos, ml Formaldehído y pH) mediante Central Composite Design.

CÓDIGO	g TANINOS	ml FORMALDEHIDO	pH
GFT 1	1.25	0.046	5
GFT 2	10	0.3705	5
GFT 3	1.25	0.92625	5
GFT 4	10	7.41	5
GFT 5	1.25	0.0463125	10
GFT 6	10	0.3705	10
GFT 7	1.25	0.92625	10
GFT 8	10	7.41	10
GFT 9	1.25	0.488	7.5
GFT 10	10	3.905	7.5
GFT 11	5.625	0.209	7.5
GFT 12	5.625	4.184	7.5
GFT 13	5.625	2.197	5
GFT 14	5.625	2.197	10
GFT 15	5.625	2.188	7.5
GFT 16	5.625	2.188	7.5
GFT 17	5.625	2.188	7.5

Fuente: Elaboración propia.

Los datos obtenidos en la Tabla 8, son las proporciones (gramos de tanino y ml formaldehído) y condiciones (pH) que deben adjuntarse para la elaboración de geles de taninos condensados, procediendo con la metodología las soluciones se someten a procesos de gelificación, curado, lavado, secado, triturado, tamizado y almacenado (Ver anexos 5 y 6) para un posterior estudio de adsorción. La Tabla 9, indica los porcentajes de adsorción que tendrían los materiales, datos obtenidos por la MSR (CCD), la cual nos

permite ubicar el material bioadsorbente con el que se realizarán los estudios de adsorción.

Tabla 9. Porcentaje de adsorción de materiales bioadsorbentes

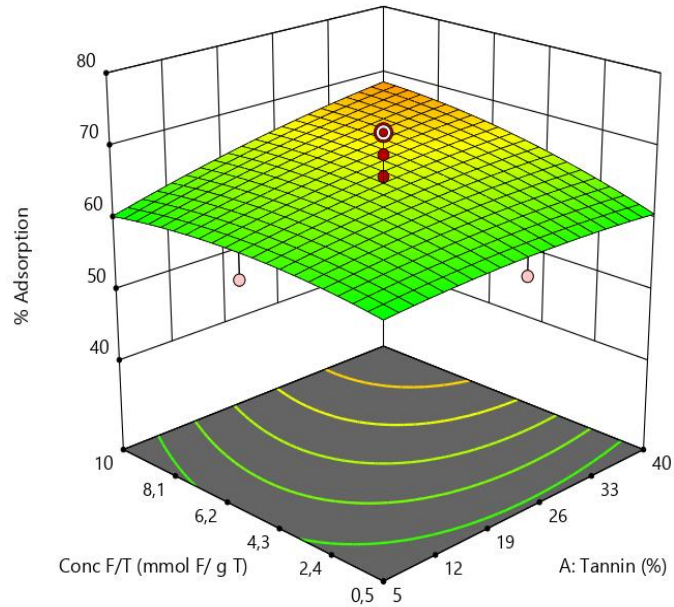
CODIGO	STD	TANINO %	CONCENTRACIÓN F/T (mmol F/g T)	pH	% ADSORCIÓN
GFT	1	5	0,5	5	57.7829
GFT	2	40	0,5	5	49.3233
GFT	3	5	10	5	58
GFT	4	40	10	5	61
GFT	5	5	0.5	10	52
GFT	6	40	0.5	10	60.2504
GFT	7	5	10	10	52
GFT	8	40	10	10	64.69
GFT	9	5	5.25	7.5	58.5099
GFT	10	40	5.25	7.5	64.0486
GFT	11	22.5	0.5	7.5	59
GFT	12	22.5	10	7.5	62.1244
GFT	13	22.5	5.25	5	57.6847
GFT	14	22.5	5.25	10	53.596
GFT	15	22.5	5.25	7.5	72
GFT	16	22.5	5.25	7.5	66
GFT	17	22.5	5.25	7.5	69

Fuente: Elaboración propia.

Para elegir las condiciones óptimas para la preparación de los geles de taninos condensados a partir de semillas de uvas, se aplicó la metodología de superficie de respuesta para mayor comprensión, el objetivo de esta metodología es definir las condiciones adecuadas de los materiales bioadsorbentes para que los estudios de equilibrio y cinética de adsorción sean resultados favorables en el sentido de obtener mayor capacidad de adsorción para el cromo Cr⁺⁶.

A continuación, se detalla el diseño gráfico de superficie de respuesta, indicando el porcentaje de adsorción relacionando los parámetros de % de tanino con la concentración de formaldehído, visualizada en el gráfico 3.

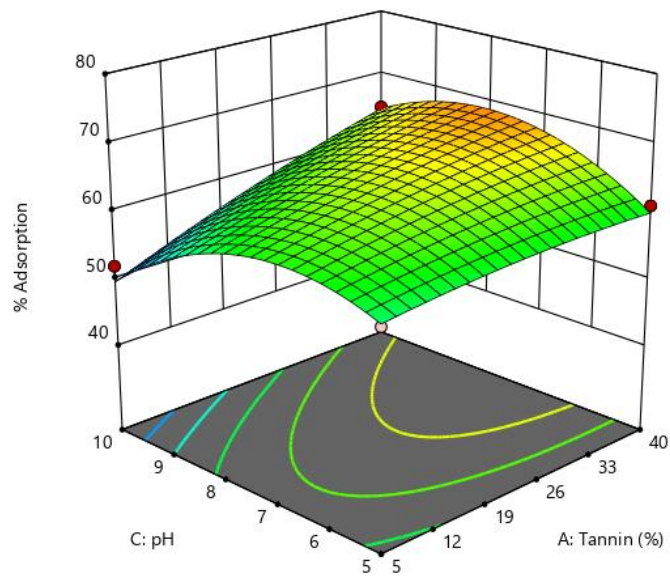
Gráfico 3. Superficie de respuesta (% Tanino y Formaldehído)



Fuente: Elaboración propia.

El gráfico 4 corresponde al porcentaje de adsorción frente a la relación entre el % de tanino y el pH.

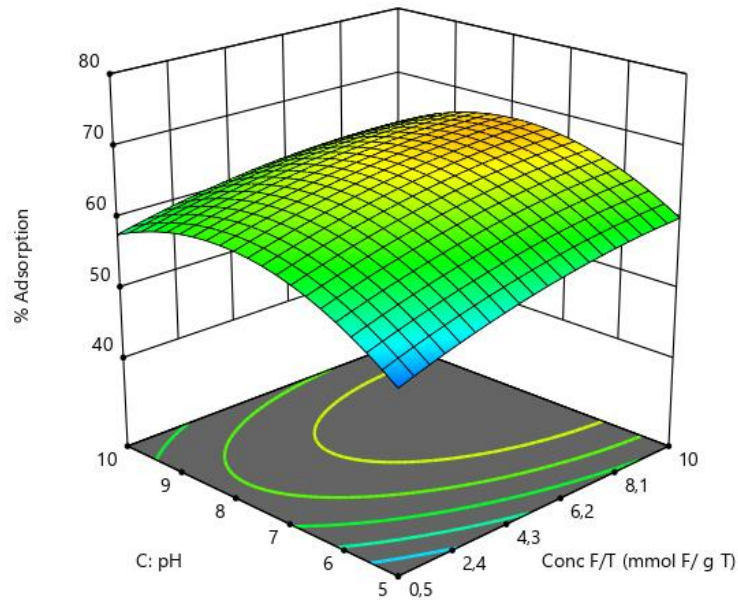
Gráfico 4. Superficie de respuesta (% Taninos y pH)



Fuente: Elaboración propia.

El gráfico 5 corresponde al porcentaje de adsorción con relación entre los parámetros de concentración de formaldehído y pH.

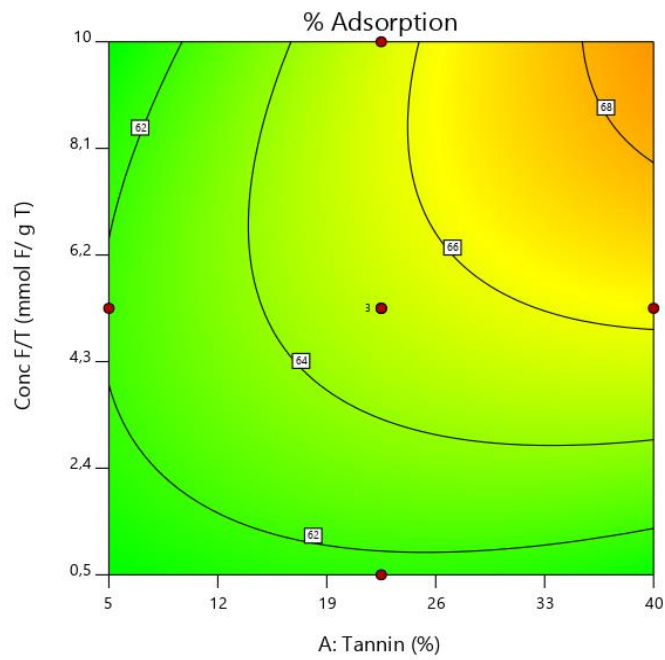
Gráfico 5. Superficie de respuesta (Formaldehído y pH)



Fuente: Elaboración propia.

Los gráficos 3, 4 y 5 de superficie de respuesta indican las vistas de acuerdo a los factores que establecen un porcentaje de adsorción mayor de 72% de acuerdo al diseño establecido, cuyo valor máximo se visualiza con color rojo en las gráficas. Mientras que el porcentaje mínimo de adsorción es de 49,3% visualizándose de color azul. El color turquesa, verde y naranja son los valores intermedios de porcentaje que van desde el 49 al 72% respectivamente⁶⁶. Estos resultados se obtuvieron realizando pruebas preliminares de adsorción de Cr^{+6} con una concentración de 50mg/L empleando los 17 materiales bioadsorbentes. A continuación, se visualizan las curvas de contorno para definir el % de adsorción de acuerdo a la relación de factores. En el gráfico 6 se observa que las curvas de niveles a mayor % de taninos y mayor concentración de formaldehído alcanzan valores mayores al 68% de adsorción.

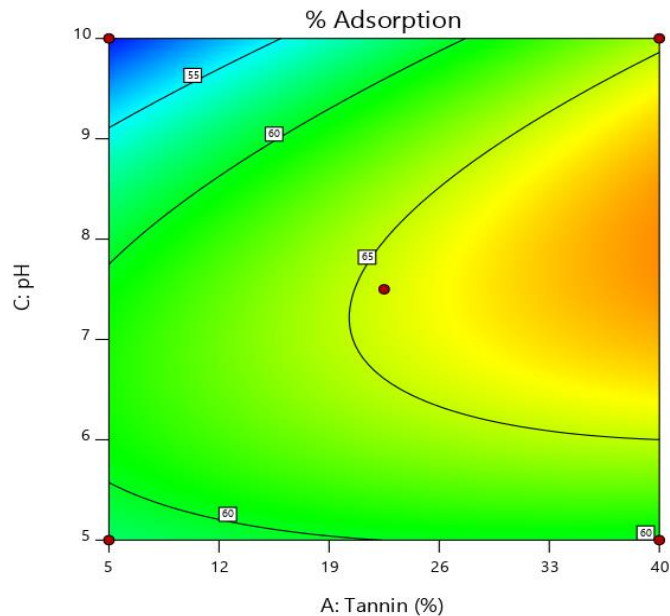
Gráfico 6. Curvas de contorno (% Tanino y Conc. F/T)



Fuente: Elaboración Propia.

El gráfico 7 se muestra relación entre el % de tanino relacionado con el pH, las curvas de niveles indican que a mayor % de tanino y a un rango de pH entre 6 – 9 se alcanzan valores mayores al 65% de adsorción.

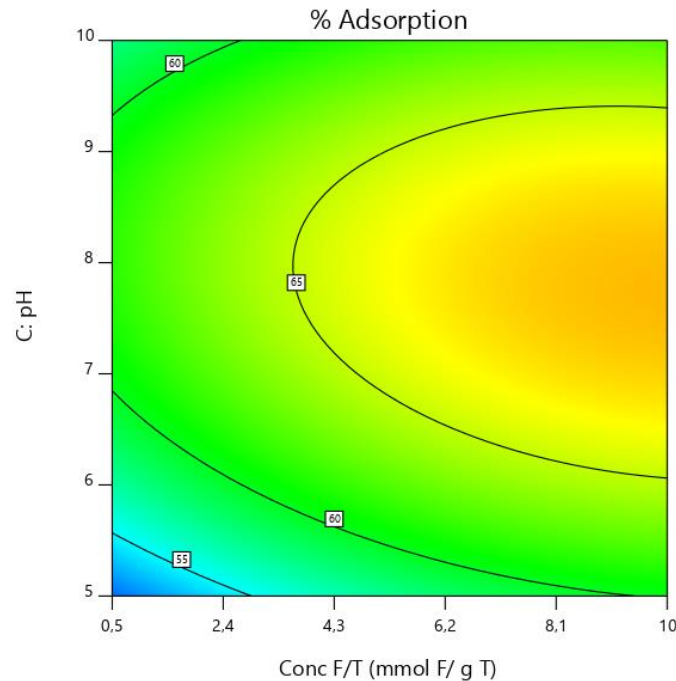
Gráfico 7. Curvas de contorno (% Tanino y pH)



Fuente: Elaboración propia.

El gráfico 8 indica que cuando la concentración F/T (mmol F/g tanino) está relacionada con el pH, las curvas de niveles indican que a mayor concentración de formaldehído y un rango de pH entre 7 – 9 alcanzan valores máximos de 65% de adsorción.

Gráfico 8. Curvas de Contorno (Conc. F/T y pH)

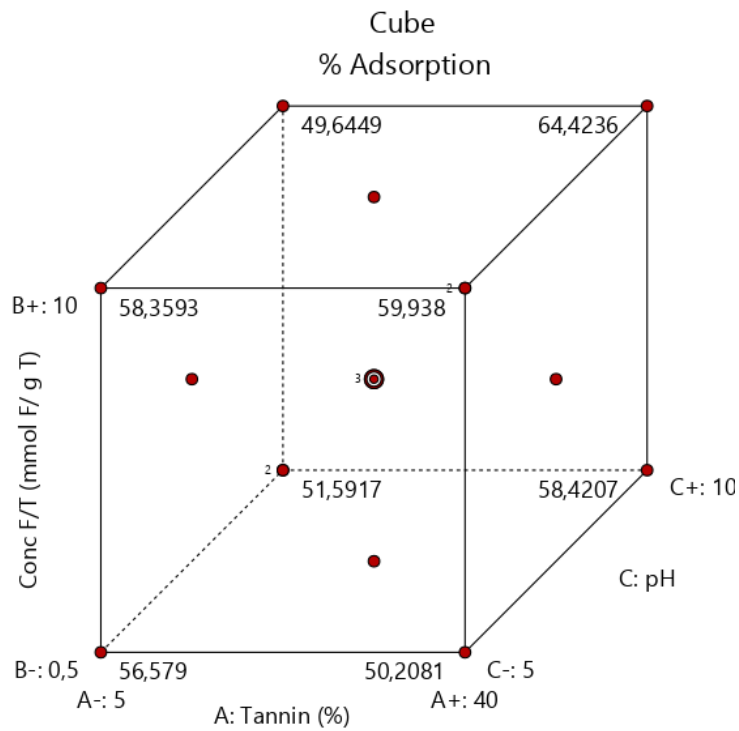


Fuente: Elaboración propia.

Box – Behnken, es un diseño de combinaciones que se encuentran en los puntos medios de los bordes del espacio experimental, los cuales requieren más de tres factores²⁹. En el presente trabajo de titulación se lo ejecutó aplicando tres factores entre ellos la concentración F/T (mmol/g T), % Tanino y pH, interactuando con el rango de niveles máximos y mínimos.

En el gráfico 9, se observa un diseño Box-Behnken de tres factores, cuya finalidad es representar las corridas experimentales dando a conocer la zona de operación, es decir, el área idónea donde se encuentra un mayor porcentaje de adsorción, de esta forma se pueden ejecutar todos los experimentos que se encuentran en la región de interés, como se presenta en el gráfico en mención el área donde existe mayor porcentaje de adsorción ubicada zona central atribuida por el material GFT15 con un porcentaje de 72% de adsorción.

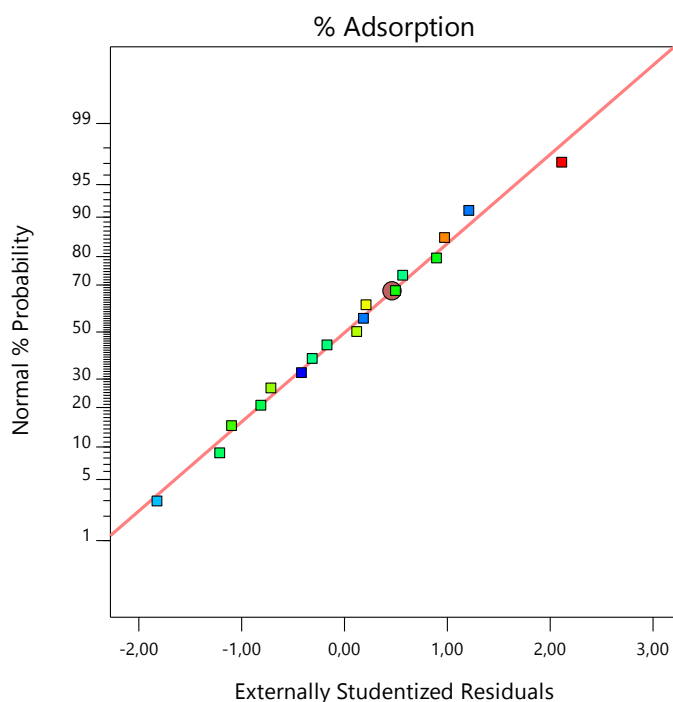
Gráfico 9. Box-Behnken de tres factores y dos niveles.



Fuente: Elaboración propia.

El gráfico de probabilidad normal (Normal Plot) es una herramienta de diagnóstico para evaluar si un conjunto de datos presenta o no una distribución. Para ello, los datos deben estar relacionados con una distribución normal teórica de tal manera que el gráfico debe presentar una línea recta con aproximación, indicando desviaciones de la normalidad. En el gráfico 10 se indica la probabilidad normal de los materiales bioadsorbentes³⁰.

Gráfico 10. Probabilidad normal para la variable de respuesta.

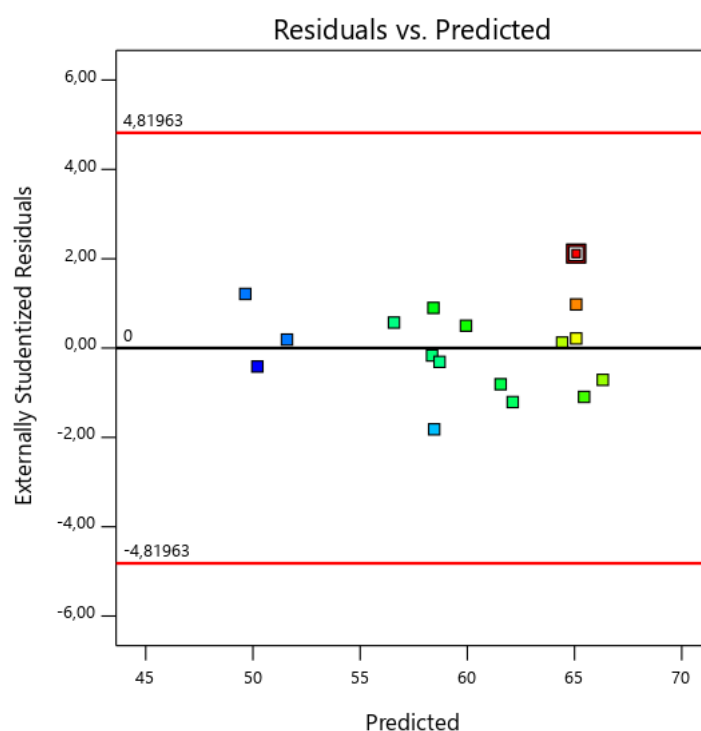


Fuente: Elaboración propia.

Los 17 puntos que se muestran en el gráfico 10 forman un patrón casi lineal, lo que indica que si hay distribución normal (Normal Plot) para este conjunto de datos experimentales, por lo tanto siguen una línea recta, se puede esperar experimentos con una ligera dispersión incluso con datos normales.

El gráfico 11, perteneciente al diagnóstico de Residuos vs. Predicción indica la relación de los residuos (experimentos de los materiales bioadsorbentes) y los valores de la variable de respuesta (% de adsorción), prueba el supuesto de varianza constante o supuesto de homocedasticidad.

Gráfico 11. Residuos vs. Predicción.



Fuente: Elaboración propia.

Se puede corroborar que el gráfico 11, presenta una dispersión aleatoria entre los residuales con relación a los valores de respuesta de forma acendante. La homocedasticidad del gráfico indica que el modelo es fiable ²⁹.

En base a los gráficos anteriores obtenidos por la MSR y luego de haber optimizado la tabla de experimentos se considera que el material GFT15 con condiciones de 22.5% de concentración F/T, 5.25 mmol de F/g de Tanino y pH 7.5 es el material bioadsorbente óptimo que presentó un 72% de capacidad de adsorción, con el cual se realizaron los estudios de adsorción. En la Tabla 10 se visualiza las condiciones del material adsorbente óptimo.

Tabla 10. Material adsorbente de nivel óptimo según CCD.

CÓDIGO	% TANINO	g TANINO	CONCENTRACIÓN FORMALDEHÍDO (mmol F/g T)	ml FORMALDEHÍDO	pH	% ADSORCIÓN
GFT15	22.5	5.625	5.25	2.188	7.5	72

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Caracterización del material adsorbente

3.2.1. Titulación Boehm

El ensayo de titulación de Boehm se realizó con el objetivo de caracterizar el material bioadsorbente, se utilizó la muestra GFT15, tomando en cuenta el procedimiento y aplicación de fórmulas se obtuvieron los siguientes resultados. En la Tabla 11 se detalla el total de grupos que contiene la muestra GFT15.

Tabla 11. Titulación Boehm (Total de grupos carboxílicos, ácidos, básicos y fenólicos)

Material Adsorbente GFT15	
GRUPOS	TOTAL ($\mu\text{mol/g}$)
Grupos carboxílicos	2.114
Grupos ácidos	2.956
Grupos básicos	1.675
Grupos fenólicos	5.760

Fuente: Elaboración propia.

La caracterización del material GFT15 fue determinado mediante la Titulación Boehm con la finalidad de cuantificar las funcionalidades de superficie presentes en el material bioadsorbente de taninos condensados proveniente de semillas de uvas (*Vitis vinifera*).

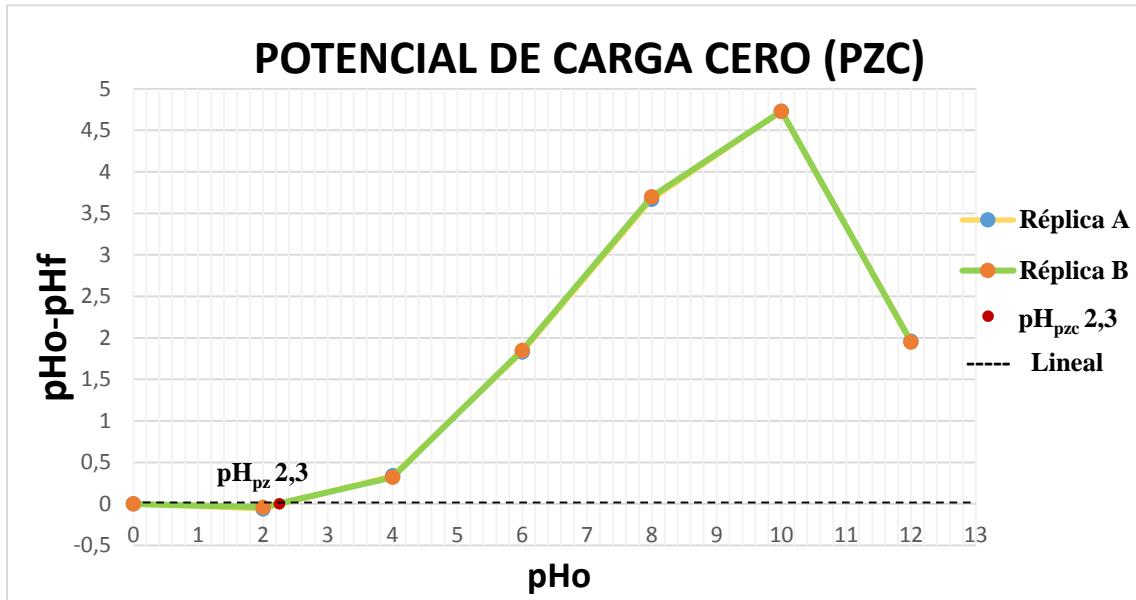
Los resultados presentan una cantidad de grupos carboxílicos, los cuales son creados por la oxidación de las moléculas de taninos ⁶⁷, se obtuvo también un mayor contenido de grupos fenólicos que resulta lógico ya que los taninos condensados de las semillas de uvas, usualmente utilizados en la producción del vino son materiales ricos en componentes fenólicos los cuales, así como también los grupos carboxílicos tienen gran afinidad por los iones de Cr^{+6} y otros metales pesados ⁶⁸.

3.2.2. Potencial de carga cero

El PZC se define como el valor en que el pH es neutral, existiendo interacciones entre la carga neta de las partículas sobre el adsorbente (sólido). El PZC, indica el comportamiento del pH del material cuando éste intercepta la línea independiente, que

corresponde al pH inicial (pHo) ⁶⁵. En el gráfico 10 se detalla el comportamiento y el punto de intersección.

Gráfico 12. Potencial de carga cero (PZC).



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Dosificación 1g/L, agitación 150 rpm, tiempo total: 24 horas, temperatura 25°C, pH inicial (pHo): 2, 4, 6, 8, 10 y 12.

De acuerdo al gráfico 12 se logra identificar que el PZC del material bioadsorbente GFT15 es 2.3, es decir que a valores menores a este pH la superficie del material bioadsorbente está cargada positivamente promoviendo la unión de iones negativos, mientras que a pH de valores superiores a 2.3 las cargas son negativas ²¹. La carga de todas las especies de Cr^{+6} que sean negativas son repelidas por las cargas negativas de la superficies de los materiales bioadsorbentes si el pH incrementa, es decir, si se trabaja en medios alcalinos, por lo que se deduce que la cantidad de adsorción disminuirá ²¹

3.3. Estudios de adsorción

3.3.1. Estudio de pH

El estudio de pH es uno de los parámetros más importantes en el proceso de adsorción debido a que incide mucho la acidez en la carga neta de la superficie del adsorbente, hay maneras en las que el pH influye directamente en la capacidad de adsorción tales como: el estado de sitios activos de biomasa y variación de pH del medio, existe disponibilidad

para enlazar compuestos en disolución, los valores de pH muy extremos en el medio acuoso podrían dañar la estructura porosa del material adsorbente y es imprescindible la especificidad y solubilidad del metal ⁷. Los resultados del presente trabajo experimental presentan la mayor capacidad y porcentaje de adsorción de Cr⁺⁶ con la solución ajustada a pH 3 con un valor de 28.36 mg Cr⁺⁶/g GFT15 y 62.07 % respectivamente, la Tabla 12 muestran los promedios de las pruebas realizadas de forma sintetizada.

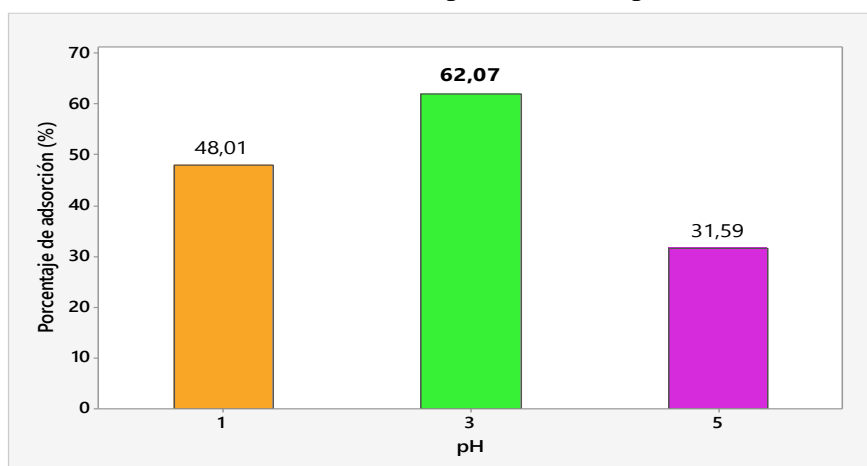
Tabla 12. Resultados de estudio de pH

CÓDIGO	pH	% ADSORCIÓN	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN (mg/g)
GFT 15	1	48.01	21.52
GFT 15	3	62.07	28.36
GFT 15	5	31.59	13.93

Fuente: Elaboración propia.

Mientras que en el gráfico 13 se indica el comportamiento del % de adsorción del cromo en relación al pH.

Gráfico 13. Estudio pH de GFT15 para Cr⁺⁶



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Dosificación 1g/L, Volumen 25 ml, agitación mecánica 150 rpm, tiempo 24 horas, T= 25°C.

3.3.2. Estudio de equilibrio

El estudio de equilibrio también conocido como isothermas de adsorción, representan comportamiento del adsorbato y adsorbente cuando llegan al punto de equilibrio ⁶⁹.

Para realizar las isotermas de adsorción se utilizó el material bioadsorbente de condiciones óptimas (GFT15) determinado por la MSR-CCD.

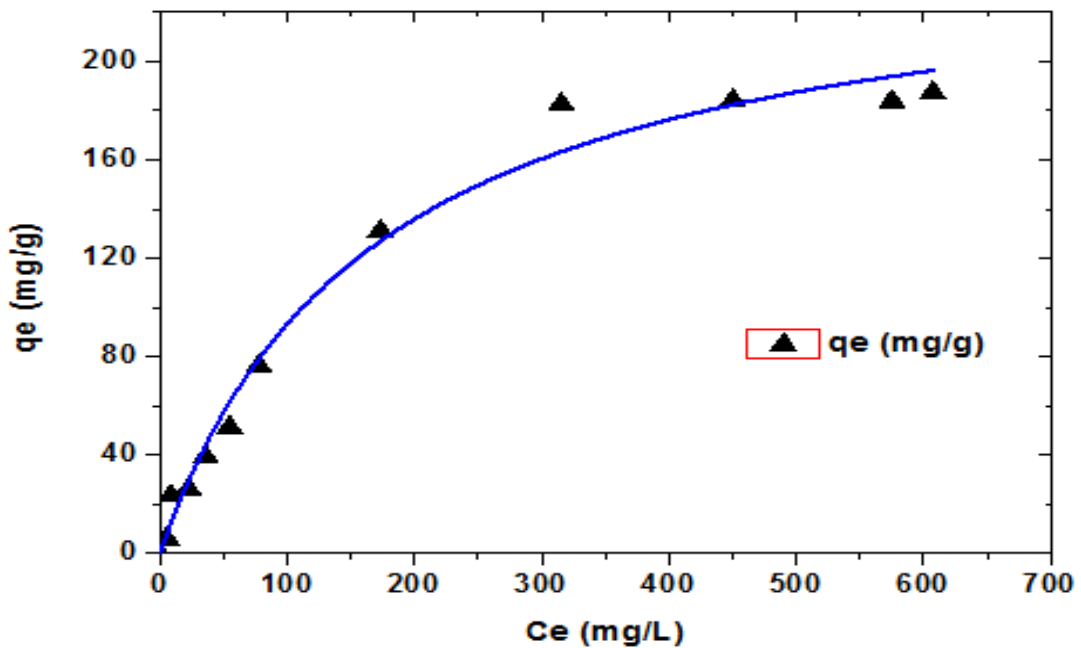
Las curvas de color azul (—) representan el comportamiento de la capacidad de adsorción en equilibrio en relación a la concentración en equilibrio con las isotermas Langmuir y Freundlich.

Los símbolos (▲) representan el comportamiento de la capacidad de adsorción en equilibrio en relación a la concentración en equilibrio con los valores experimentales obtenidos en el EAA.

3.3.2.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir interactúa la capacidad o cantidad de adsorción (q_e) y la concentración (C_e), ambas en equilibrio, respectivamente, como se observa en el gráfico 14, estas constantes se relacionan con la capacidad de adsorción de monocapa y energía de adsorción ⁷⁰. El modelo matemático de Langmuir se aplica a la adsorción homogénea, adjudicando que la adsorción monocapa y la adsorción máxima ocurren cuando el adsorbato forma una capa saturada en la superficie del material adsorbente ⁷¹.

Gráfico 14. Aplicación del modelo de Langmuir para isoterma de adsorción Cr^{+6}



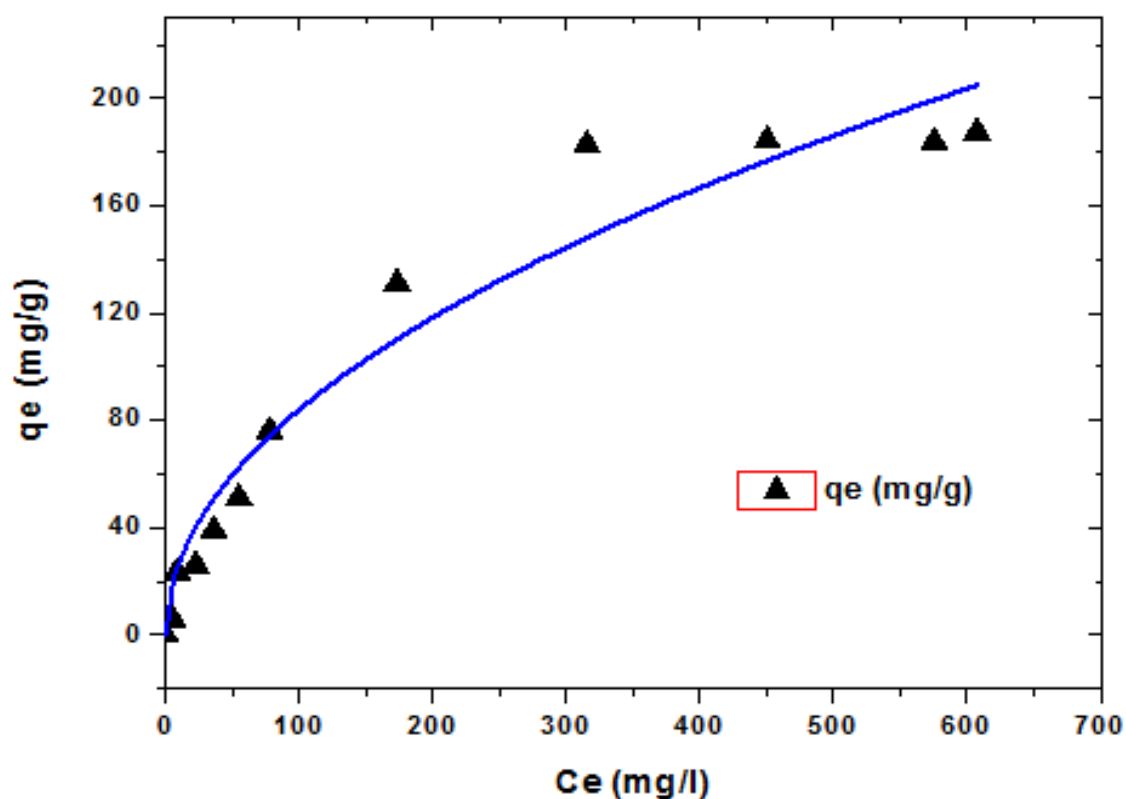
Fuente. Elaboración propia.

Condiciones: Dosificación 1 g/L, volumen 25 ml, $T=25^{\circ}\text{C}$, tiempo 24 h, agitación 150 rpm, pH 3.4

3.3.2.2 Isoterma de Freundlich

La isoterma de Freundlich se usa para describir la adsorción en superficies heterogéneas y adsorción multicapa ⁷⁰. Este modelo proporciona los valores de las constantes k_f y n , que indican la capacidad o cantidad de adsorción y la intensidad de adsorción, respectivamente ⁷⁰.

Gráfico 15. Aplicación del modelo de Freundlich para isoterma de adsorción Cr^{+6}



Fuente. Elaboración propia.

Condiciones: Dosificación 1 g/L, volumen 25 ml, T= 25°C, tiempo 24h, agitación 150 rpm, pH 3.4

Tabla 13. Resultados de isotermas para Cr^{+6}

Modelo matemático	Parámetros	Valores	Unidades	Adj. R ²
Langmuir	q_{\max}	251.20	mg/g	0.98669
	b	0.0058		
Freundlich	k_f	8.61	mg/g	0.95138
	n	2.02		

Fuente: Elaboración propia.

El estudio de las isothermas de adsorción, se refiere a cómo las moléculas de adsorbato se distribuyen entre la fase líquida y la fase sólida cuando el sistema alcanza el equilibrio ⁷⁰. Como se observa en la Tabla 13, el comportamiento de la interacción entre los iones del metal en cuestión (Cr^{+6}) y el material bioadsorbente, dieron como resultados para la isoterma de Langmuir un coeficiente de correlación de 0.98669, mientras que los resultados para la isoterma de Freundlich arrojaron un valor de coeficiente de correlación de 0.95138, obteniendo un mejor ajuste con el modelo matemático no lineal de Langmuir para el material bioadsorbente GFT15.

La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) fue de 251.2 mg de Cr^{+6} /g de material bioadsorbente GFT15, obtenida con el modelo no lineal de Langmuir, valor similar a los trabajos de investigación en los que utilizaron geles de taninos condensados provenientes de otras fuentes vegetales.

En la Tabla 14, se observa una recopilación de los valores de capacidades máximas de adsorción de Cr hexavalente y otros metales presentes en diferentes trabajos de investigación.

En lo que concierne a la constante de intensidad de adsorción (n), calculada con el modelo no lineal de Freundlich, el valor fue de 2.02, resultando mayor a 1, lo que significa que las condiciones de adsorción son favorables ⁷¹.

Tabla 14. Valores de capacidades máximas de adsorción de Cr^{+6} y otros metales con materiales bioadsorbentes provenientes de fuentes vegetales, reportados en diferentes investigaciones

Material adsorbente	Capacidad de adsorción q_{max} (mg/g)	pH óptimo	Isoterma Langmuir (L) Freundlich (F)	Metal	Referencia
Gel de tanino a base de PHENOTAN	488	1	L	Cr^{+6}	21
Gel de tanino de caqui	274	3	L	Cr^{+6}	72
Gel de caqui reticulado	373	1	L	Cr^{+6}	69

Gel de tanino condensado de mimosa	287	2	L	Cr ⁺⁶	67
Gel de desecho de uva reticulado	99	4	L	Cr ⁺⁶	68
Quitosano reticulado	215	4	L	Cr ⁺⁶	73
Membrana de fibra de colágeno inmovilizado con tanino de arándano	41.7 27.5	3 4	- -	Pt ⁺⁴ Pd ⁺²	74
Gel de tanino de zarzo	114.9 8000	4.2 2	L -	Pb ⁺² Au ⁺³	75 58
Resina de tanino de quebracho	86.207	5	L	Pb ⁺²	52
Gel de tanino condensado de semillas de uvas	251.2	3	L	Cr ⁺⁶	Este trabajo

Fuente: Elaboración propia.

3.1. Cinética de adsorción

El estudio de cinética de adsorción hace referencia a la relación adsorbente- adsorbato, es decir la cantidad de adsorbato que se adhiere a la superficie del material adsorbente con respecto al tiempo ²¹.

En esta investigación, se trata de encontrar las concentraciones del material bioadsorbente (GFT15) desde un tiempo inicial hasta el tiempo final de contacto. Para ello se destacan los modelos Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden para identificar a que modelamiento es más adecuado.

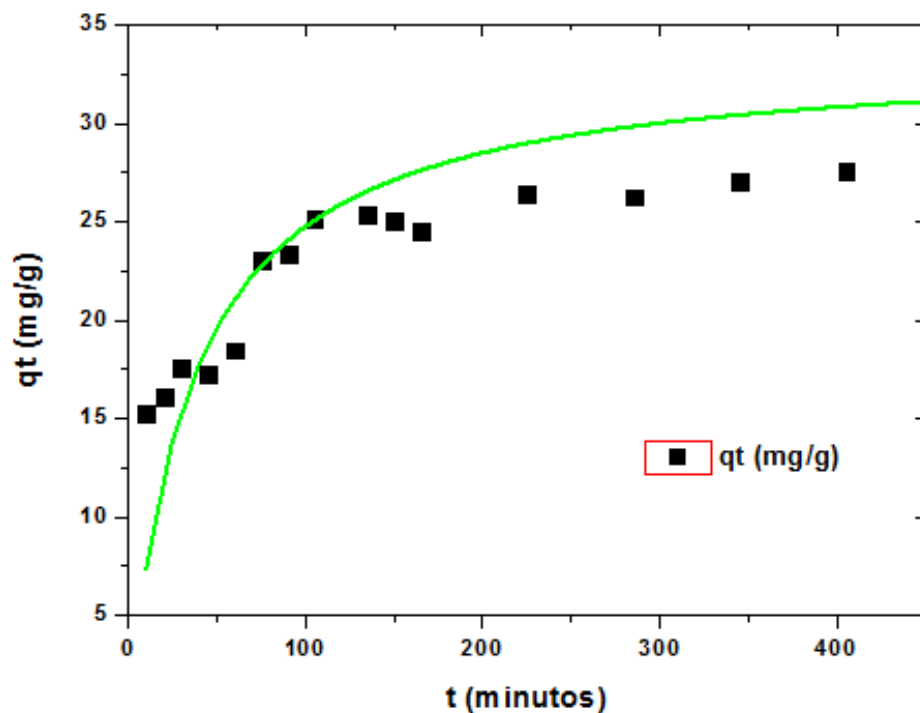
Las curvas de color verde (—) representan el comportamiento de la capacidad de adsorción de Cr⁺⁶ en función el tiempo con los modelos Pseudo primer y Pseudo segundo orden.

Los símbolos (■) representan el comportamiento de la capacidad de adsorción de Cr^{+6} en función el tiempo con los valores experimentales obtenidos en el EAA.

3.4.1. Pseudo primer Orden

En el gráfico 16 se observa la curva de cinética de adsorción para Cr^{+6} ajustada con el modelo no lineal PPO.

Gráfico 16. Cinética de adsorción de Cr^{+6} – Pseudo primer orden



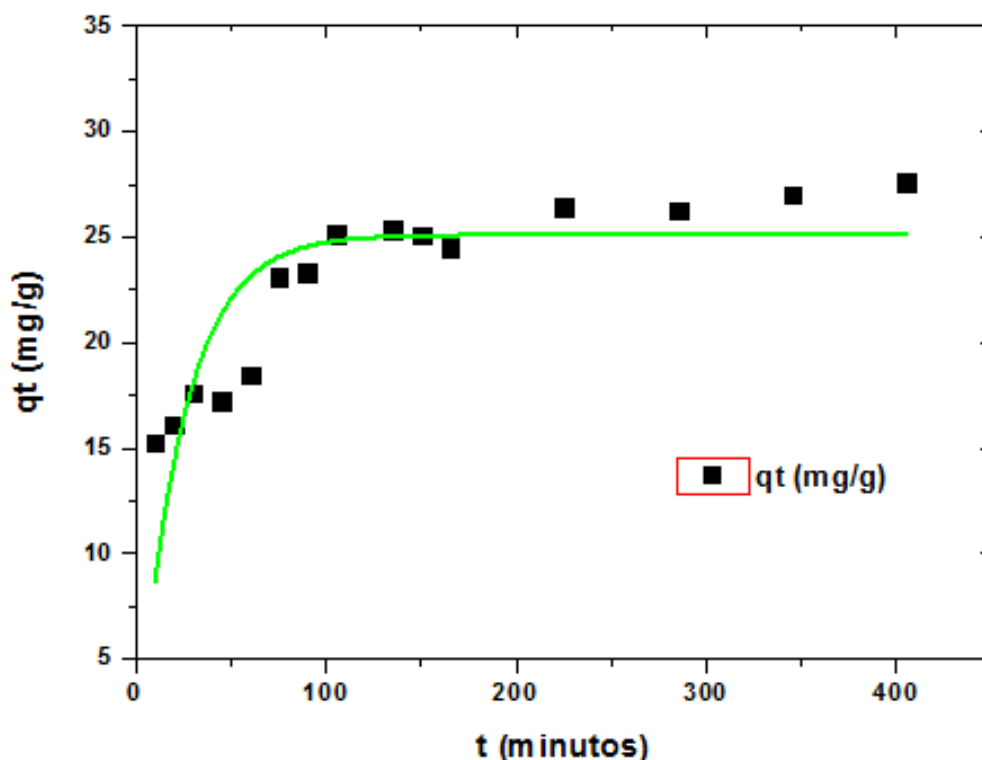
Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Dosificación 1 g/L, tiempo 6.5 h, $T= 25^{\circ}\text{C}$, concentración inicial 50 mg/L, agitación 150 rpm, pH 3.4

3.4.2. Pseudo segundo orden

En el gráfico 17 se observa la curva de cinética de adsorción para Cr^{+6} ajustada con el modelo no lineal PSO.

Gráfico 17. Cinética de adsorción de Cr^{+6} – Pseudo segundo orden



Fuente: Elaboración propia

Condiciones: Dosificación 1g/L, tiempo 6.5 h, $T = 25^\circ\text{C}$, concentración inicial 50 mg/L, agitación 150 rpm, pH 3.4

Como se observa en los gráficos 16 y 17, las curvas del estudio de cinética de adsorción indican que durante la etapa inicial del proceso la adsorción es más rápida, luego el comportamiento es más lento hasta llegar al equilibrio.

Los resultados del estudio de cinética de adsorción se muestran en la Tabla 15, se aplicaron los modelos matemáticos de Pseudo primer orden y Pseudo segundo orden, la adsorción de los iones de Cr^{+6} por el material bioadsorbente GFT15 se ajusta mejor con el modelo de PSO con una capacidad de adsorción de 33.58 mg de Cr^{+6} /g de GFT15 y $R^2 = 0.74739$, frente a los resultados obtenidos con el modelo de PPO que fueron de capacidad de adsorción de 25.12 mg de Cr^{+6} /g y $R^2 = 0.58735$.

Comparando con el estudio de Liana Alvares Rodrigues²¹ se obtiene un mejor ajuste de $R^2 = 0.999$; sin embargo, la concentración de la solución acuosa empleada fue de 5000 ppm a pH 1, con una dosis de 2 g de bioadsorbente /L de solución acuosa, mientras que en el presente trabajo fue de 50 ppm a pH 3, con una dosis de 1 g de GFT15/L de solución

acuosa, por lo cual se deduce que en medios ácidos y el doble de dosis de gramos de material adsorbente se obtendrían mejores resultados.

Tabla 15. Resultados del estudio de cinética para Cr⁺⁶

Modelo matemático	Parámetros	Valores	Unidades	Adj. R²
Pseudo primer orden	q _e	25.12	mg/g	0.58735
	k ₁	0.042		
Pseudo segundo orden	q _e	33.58	mg/g	0.74739
	k ₂	0.00021		

Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO IV

4. CONCLUSIONES

- Mediante el software Design Expert 11 aplicando un diseño full factorial 2^3 se determinó 19 experimentos variando factores y niveles; concentración F/T, porcentaje (%) de tanino y pH.
- Se logró optimizar el diseño full factorial mediante la MSR – CCD obteniendo 17 experimentos, determinando que el material bioadsorbente de nivel óptimo fue GFT15.
- La caracterización de material bioadsorbente de nivel óptimo GFT15 dio como resultados un mayor contenido de grupos fenólicos de $5.760 \mu\text{mol/g}$, básicos $5.675 \mu\text{mol/g}$, ácidos $2.956 \mu\text{mol/g}$ y carboxílicos de $2.114 \mu\text{mol/g}$ a través del método de Titulación Boehm y se identificó el pH neutro del material bioadsorbente en 2.3 mediante el pH_{PZC} .
- Según los estudios de pH el nivel óptimo para la remoción de Cr^{+6} fue 3; al comparar las capacidades de adsorción mediante ajustes de modelos matemáticos Langmuir y Freundlich se obtuvo un mejor ajuste con la isoterma de Langmuir obteniendo una capacidad máxima de adsorción (q_{max}) de $251.20 \text{ mg de Cr}^{+6}/\text{g}$ de GFT15 y R^2 de 0.98669. Finalmente, al comparar los modelos de cinética de adsorción se obtuvo un mejor ajuste con el modelo PSO con una q_e de $33.58 \text{ mg de Cr}^{+6}/\text{g}$ de GFT15 y R^2 de 0.74739.

CAPÍTULO V

5. RECOMENDACIONES

- Es recomendable realizar estudios de desorción para conocer cuál es el tiempo de vida útil y regenerabilidad del material.
- Seguir utilizando la MSR-CCD para la optimización de experimentos y disminuir el uso de materiales y reactivos durante el proceso.
- Se recomienda realizar otros estudios de adsorción con geles de taninos condensados provenientes de semillas de uvas (*Vitis vinifera*) para remover otros metales pesados y recuperar metales preciosos y/o de tierras raras por su afinidad con iones metálicos.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Hatano, T.; Tsuruta, T. Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution Using Persimmon Tannin Gel and Subsequent Recovery as Chromium(III). *Int. J. Geosci.* **2018**, *09* (10), 593–605. <https://doi.org/10.4236/ijg.2018.910035>.
- (2) OEHHA. Efectos Del Cromo Hexavalente Sobre La Salud. *Sci. a Heal. Calif.* **2016**, *2*.
- (3) Schneider, R. M.; Cavalin, C. F.; Barros, M. A. S. D.; Tavares, C. R. G. Adsorption of Chromium Ions in Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* **2007**, *132* (1–3), 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.031>.
- (4) Youssef, A. M.; El-nabarawy, T.; Samra, S. E. Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons 1 . Sorption of Cadmium (II) Ions. **2004**, *235*, 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.12.017>.
- (5) Tsuruta, T. Selective Accumulation of Light or Heavy Rare Earth Elements Using Gram-Positive Bacteria. **2006**, *52*, 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2006.04.014>.
- (6) Tsuruta, T. Biosorption and Recycling of Gold Using Various Microorganisms. **2004**, *228*, 221–228.
- (7) Bacelo, H. A. M.; Santos, S. C. R.; Botelho, C. M. S. Tannin-Based Biosorbents for Environmental Applications - A Review. *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 575–587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.044>.
- (8) Chumo, A.; San Martin, C. Extracción de Taninos de La Borra de Café Mediante Lixivación Soxhlet. **2017**, 2–54.
- (9) Paniagua, Á. Obtención de Taninos a Partir de La Pepita de Uva. **2015**.
- (10) Beltr, J.; Gibello, P. Revista de Ingeniería Química Biopolímeros Adsorbentes de Extractos de Taninos Para Tratamiento de Aguas. **2020**, *168* (2011), 1241–1247.
- (11) Santos, S. C. R.; Bacelo, H. A. M.; Boaventura, R. A. R.; Botelho, C. M. S. Tannin-Adsorbents for Water Decontamination and for the Recovery of Critical Metals: Current State and Future Perspectives. *Biotechnol. J.* **2019**, *14* (12), 1–12. <https://doi.org/10.1002/biot.201900060>.

- (12) Investigaci, R.; Group, A. A. E. B. Tanino: La Revolución Enológica Mito o Realidad. **2007**, 1–15.
- (13) Raymond Furon : El Agua En El Mundo El Libro de Bolsillo Alianza Editorial Madrid Indice.
- (14) Viva, Q. Water , an Essential Resource. **2012**.
- (15) Matínez Cabanas, M. Desarrollo de Materiales Híbridos Para La Eliminación de Arsénico de Medios. **2017**, 179.
- (16) Pamela, K.; Ledezma, R.; Pedro, C.; Revilla, E. Heavy Metal Contamination. *Heavy Met. Contam. Water Soil* **2014**, 51–51. <https://doi.org/10.1201/b16566-4>.
- (17) M. Norma de Calidad Ambiental y de Descarga de Efluentes : Recurso Agua. *TULAS Texto unificado Legis. Secund. del Minist. del Ambient.* **2011**, 8–9.
- (18) Universidad, P.; Bogotá, J.; Ingeniería, F. De; Geofísico, I. CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS : IMPLICACIONES EN SALUD , AMBIENTE Y SEGURIDAD ALIMENTARIA Heavy Metals Contamination : Implications for Health and Food Safety. **2016**, 16, 66–77.
- (19) Alasadi, T. Adsorption of Heavy Metals Adsorption of Heavy Metals. **2020**, No. October.
- (20) Mendoza-Escalona, B.; Torres-Rodríguez, D.; Merú Marcó, L.; Gómez, C.; Estanga-Barrios, M.; García-Orellana, Y. Concentración de Metales Pesados En Suelos Agrícolas Bajo Diferentes Sistemas de Labranza. *TecnoLógicas* **2021**, 24 (51), e1738. <https://doi.org/10.22430/22565337.1738>.
- (21) Alvares Rodrigues, L.; Koibuchi Sakane, K.; Alves Nunes Simonetti, E.; Patrocínio Thim, G. Cr Total Removal in Aqueous Solution by PHENOTAN AP Based Tannin Gel (TFC). *J. Environ. Chem. Eng.* **2015**, 3 (2), 725–733. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.006>.
- (22) Gupta, V. K.; Agarwal, S.; Saleh, T. A. Chromium Removal by Combining the Magnetic Properties of Iron Oxide with Adsorption Properties of Carbon Nanotubes. *Water Res.* **2011**, 45 (6), 2207–2212. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.01.012>.

- (23) M, Y. N.; Takeshita, K.; Tsutsumi, T. ADSORPTION MECHANISM OF HEXAVALENT CHROMIUM BY REDOX WITHIN CONDENSED-TANNIN GEL. **2001**, 35 (2), 496–500.
- (24) Chávez Porras, Á. Descripción de La Nocividad Del Cromo Proveniente de La Industria Curtiembre y de Las Posibles Formas de Removerlo. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **2010**, 9 (17), 41–49.
- (25) Williams, F. Espacialización De Concentración De Metales Pesados Cromo, Zinc Y Plomo En El Complejo Industrial Fabrilfame Y Propuesta De Remediación De Suelos. **2015**.
- (26) Farmasetika, M.; Review, A.; Sarjana, S.; Farmasi, F.; Padjadjaran, U.; Farmasi, B.; Farmasi, F.; Padjadjaran, U.; Farmasi, F.; Padjadjaran, U. Design-Expert Software S. **2021**, 6 (1), 99–120.
- (27) Of, O.; Concrete, P.; Bridges, R.; The, B. Y.; Methodology, S. Optimización de Puentes Pretensados Mediante La Metodología de La Superficie de Respuesta. **2019**, 11 (2), 22–35.
- (28) 18396-67924-1-PB.Pdf.
- (29) White, M. G.; Rodríguez, F. V.; Castillo, E. C.; Alimentos, E. D. T. De; Rica, U. D. C.; Pedro, S.; Oca, D. M. De; José, S.; Rica, C. Artículo Utilización Del Método de Superficie de Respuesta Para Formular Una Base de Banano (Musa AAA) Para Batidos Use of Response Surface Method to Formulate a Milk Shake Banana (Musa AAA) Base. *Science (80-.)*. **2010**, 1 (1), 081–094.
- (30) Asghar, A.; Raman, A. A. A.; Daud, W. M. A. W. A Comparison of Central Composite Design and Taguchi Method for Optimizing Fenton Process. *Sci. World J.* **2014**, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/869120>.
- (31) Sun, X.; Zhang, J.; You, Y. Enhancement of Cu(II) Removal by Carbon Disulfide Modified Black Wattle Tannin Gel. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, 608 (July 2020), 125594. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125594>.
- (32) Vargas Fatama, G. R. Biblioteca Digital - Dirección de Sistemas de Informática y Comunicación. *Ef. la Calid. las aguas Superf. en el diseño operacional una nueva planta Trat. agua potable para la Ciudad Yurimaguas Loreto* **2019**, 1, 78.

- (33) Alonso, D. H.; Murillo, C. C. Una Propuesta de Reutilización de Residuos Forestales Para La Purificación de Aguas. *Cuides* **2009**, *7*, 125–140.
- (34) Isaza Martínez, J. H. Taninos o Polifenoles Vegetales. *Sci. Tech.* **2007**, *13* (33), 13–18. <https://doi.org/0122-1701>.
- (35) ALMEIDA, T. D. de; MAI, B. F.; PUGET, F. P. Extração De Tanino Da Casca Do Café. **2015**, No. June, 15268–15274. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0861-23168-173216>.
- (36) Romieu, C.; Bacilieri, R.; Fulcrand, H.; Billerach, G.; Marchal, C.; Dentraygues, C.; Jiang, J.; Musayev, M.; Reynders, M.; Nick, P.; et al. Condensed Tannins in the Pericarp of Diverse Vitis Species. *Acta Hortic.* **2019**, *1248*, 439–444. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2019.1248.61>.
- (37) Rodríguez, P. R. Utilización de Taninos Enológicos y Virutas de Roble Para Mejorar y Estabilizar El Color de Los Vinos Tintos. **2006**, 144.
- (38) Ce, T. Diario Oficial de la Unión Europea L 193 / 1. **2009**, No. 4.
- (39) Organol, C. VINTAGE. 54–55.
- (40) Tsechansky, L.; Graber, E. R. Methodological Limitations to Determining Acidic Groups at Biochar Surfaces via the Boehm Titration. *Carbon N. Y.* **2014**, *66*, 730–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.044>.
- (41) Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials. *C* **2018**, *4* (2), 21. <https://doi.org/10.3390/c4020021>.
- (42) Salame, I. I.; Badosz, T. J. Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240* (1), 252–258. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>.
- (43) Alberto, F.; Villa, A.; Anaguano, A. H. Determinación Del Punto de Carga Cero y Punto Isoeléctrico de Dos Residuos Agrícolas y Su Aplicación En La Remoción de Colorantes Determination of the Point of Zero Charge And. *Doctor* **2013**, *4* (2), 27–36.

- (44) Huang, J.; Li, P.; Chen, S. Potential of Zero Charge and Surface Charging Relation of Metal-Solution Interphases from a Constant-Potential Jellium-Poisson-Boltzmann Model. *Phys. Rev. B* **2020**, *101* (12), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.125422>.
- (45) Tejada-Tovar, C.; Villabona-Ortiz, Á.; Garcés-Jaraba, L. Adsorción de Metales Pesados En Aguas Residuales Usando Materiales de Origen Biológico. *TecnoLógicas* **2015**, *18* (34), 109. <https://doi.org/10.22430/22565337.209>.
- (46) Vargas Fatama, G. R. Efecto de La Calidad de Las Aguas Superficiales En El Diseño Operacional de Una Nueva Planta de Tratamiento de Agua Potable Para La Ciudad de Yurimaguas-Loreto. **2018**.
- (47) María, Á.; Valderrama, V. Extracción de Taninos Presentes En El Banano Verde. *Rev. Lasallista Investig.* **2004**, *1* (2), 17–22.
- (48) Mathew, B. B.; Jaishankar, M.; Biju, V. G.; Krishnamurthy Nideghatta Beeregowda. Role of Bioadsorbents in Reducing Toxic Metals. *J. Toxicol.* **2016**, *2016*. <https://doi.org/10.1155/2016/4369604>.
- (49) Tripathi, B. N.; Kumar, D. Prospects and Challenges in Algal Biotechnology. *Prospect. Challenges Algal Biotechnol.* **2017**, 1–326. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-1950-0>.
- (50) Jeon, Y. W. Optimization of Ultrasonification of Slaughter Blood for Protein Solubilization. *Environ. Eng. Res.* **2015**, *20* (2), 163–169. <https://doi.org/10.4491/eer.2014.018>.
- (51) El-Sayed, H. E. M.; El-Sayed, M. M. H. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review. *Biomed Res. Int.* **2014**, *2014*. <https://doi.org/10.1155/2014/146769>.
- (52) Yurtsever, M.; Şengil, I. A. Biosorption of Pb(II) Ions by Modified Quebracho Tannin Resin. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.077>.
- (53) Lazo, J. C.; Navarro, A. E.; Sun-Kou, M. R.; Llanos, B. P. Synthesis and Characterization of Organophilic Clays and Their Use As Adsorbents for Phenol. **2008**, *1*, 3–19.

- (54) William Kajjumba, G.; Emik, S.; Öngen, A.; Kurtulus Özcan, H.; Aydın, S. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Adv. Sorption Process Appl.* **2019**, 1–19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80495>.
- (55) Figueroa, D.; Moreno, A.; Angelina, A. Equilibrio, Termodinámica y Modelos Cinéticos En La Adsorción de Rojo 40 Sobre Tuza de Maíz. *Rev. Ing. Univ. Medellín* **2015**, 14 (26), 105–120. <https://doi.org/10.22395/rium.v14n26a7>.
- (56) Pinzón-Bedoya, M. L.; Villamizar, L. E. V. Modelamiento de La Cinética de Bioadsorción de Cr (Iii) Usando Cáscara de Naranja. *DYNA* **2009**, 76 (160), 95–106.
- (57) Gurung, M.; Adhikari, B. B.; Morisada, S.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Inoue, K.; Alam, S. N-Aminoguanidine Modified Persimmon Tannin: A New Sustainable Material for Selective Adsorption, Preconcentration and Recovery of Precious Metals from Acidic Chloride Solution. *Bioresour. Technol.* **2013**, 129, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.11.012>.
- (58) Ogata, T.; Nakano, Y. Mechanisms of Gold Recovery from Aqueous Solutions Using a Novel Tannin Gel Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin. *Water Res.* **2005**, 39 (18), 4281–4286. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.06.036>.
- (59) Huang, X.; Liao, X.; Shi, B. Hg(II) Removal from Aqueous Solution by Bayberry Tannin-Immobilized Collagen Fiber. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170 (2–3), 1141–1148. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.086>.
- (60) Braghiroli, F. L.; Amaral-Labat, G.; Boss, A. F. N.; Lacoste, C.; Pizzi, A. Tannin Gels and Their Carbon Derivatives: A Review. *Biomolecules* **2019**, 9 (10). <https://doi.org/10.3390/biom9100587>.
- (61) Tondi, G.; Pizzi, A. Tannin-Based Rigid Foams: Characterization and Modification. *Ind. Crops Prod.* **2009**, 29 (2–3), 356–363. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.07.003>.
- (62) Rey-Raap, N.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Celzard, A.; Menéndez, J. A.; Arenillas, A. Advances in Tailoring the Porosity of Tannin-Based Carbon Xerogels. *Ind. Crops Prod.* **2016**, 82, 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.12.001>.

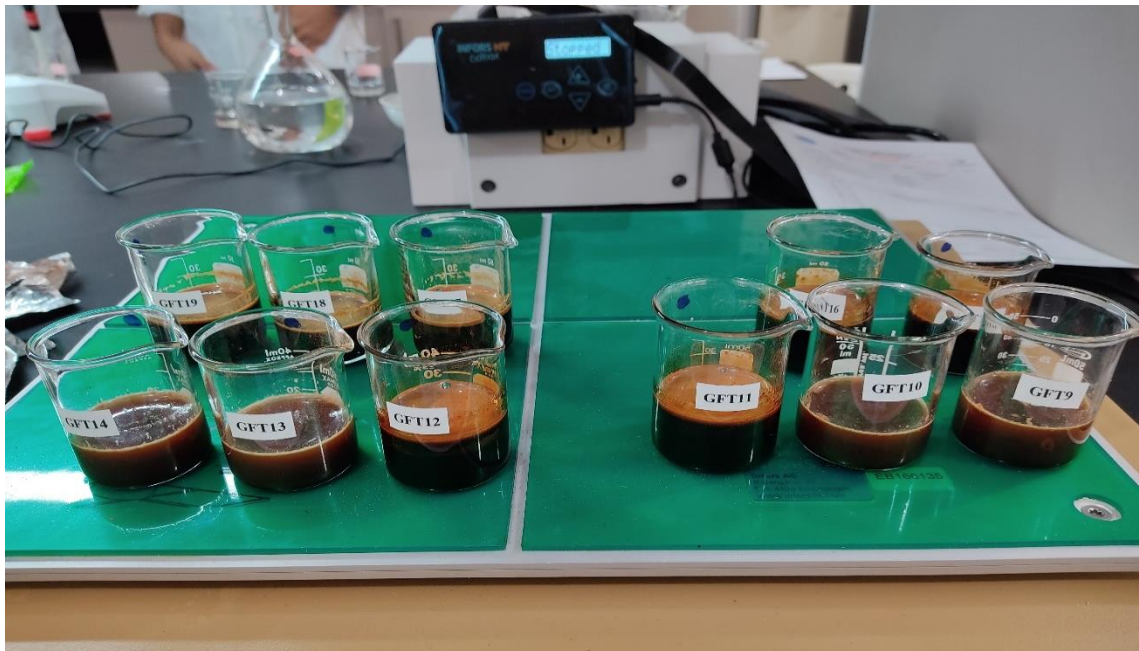
- (63) Amaral-Labat, G.; Szczurek, A.; Fierro, V.; Pizzi, A.; Celzard, A. Systematic Studies of Tannin-Formaldehyde Aerogels: Preparation and Properties. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, *14* (1). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/1/015001>.
- (64) Goertzen, S. L.; Thériault, K. D.; Oickle, A. M.; Tarasuk, A. C.; Andreas, H. A. Standardization of the Boehm Titration. Part I. CO₂ Expulsion and Endpoint Determination. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>.
- (65) McCafferty, E. Relationship between the Isoelectric Point (PH_{pzc}) and the Potential of Zero Charge (E_{pzc}) for Passive Metals. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (5), 1630–1637. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.040>.
- (66) Flores, R. B.; Mariños, D. C.; Rodríguez, N. B.; Rodríguez, S. Agroindustrial Science. **2013**, *2*.
- (67) Nakano, Y.; Takeshita, K.; Tsutsumi, T. Adsorption Mechanism of Hexavalent Chromium by Redox within Condensed-Tannin Gel. *Water Res.* **2001**, *35* (2), 496–500. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00279-7).
- (68) Chand, R.; Narimura, K.; Kawakita, H.; Ohto, K.; Watari, T.; Inoue, K. Grape Waste as a Biosorbent for Removing Cr(VI) from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.084>.
- (69) Inoue, K.; Paudyal, H.; Nakagawa, H.; Kawakita, H.; Ohto, K. Selective Adsorption of Chromium(VI) from Zinc(II) and Other Metal Ions Using Persimmon Waste Gel. *Hydrometallurgy* **2010**, *104* (2), 123–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.05.005>.
- (70) Kong, A.; He, B.; Liu, G.; Lu, X.; Hao, Y.; Bao, X.; Yan, F.; Li, J. A Novel Green Biosorbent from Chitosan Modified by Sodium Phytate for Copper (II) Ion Removal. *Polym. Adv. Technol.* **2018**, *29* (1), 285–293. <https://doi.org/10.1002/pat.4113>.
- (71) Luo, H.; Liu, Y.; Lu, H.; Fang, Q.; Rong, H. Efficient Adsorption of Tetracycline from Aqueous Solutions by Modified Alginate Beads after the Removal of Cu(II) Ions. *ACS Omega* **2021**, *6* (9), 6240–6251. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05807>.

- (72) Nakajima, A.; Baba, Y. Mechanism of Hexavalent Chromium Adsorption by Persimmon Tannin Gel. *Water Res.* **2004**, *38* (12), 2859–2864. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.005>.
- (73) Rojas, G.; Silva, J.; Flores, J. A.; Rodriguez, A.; Ly, M.; Maldonado, H. Adsorption of Chromium onto Cross-Linked Chitosan. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, *44* (1), 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.11.013>.
- (74) Ma, H. wei; Liao, X. pin; Liu, X.; Shi, B. Recovery of Platinum(IV) and Palladium(II) by Bayberry Tannin Immobilized Collagen Fiber Membrane from Water Solution. *J. Memb. Sci.* **2006**, *278* (1–2), 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.022>.
- (75) Zhan, X. M.; Zhao, X. Mechanism of Lead Adsorption from Aqueous Solutions Using an Adsorbent Synthesized from Natural Condensed Tannin. *Water Res.* **2003**, *37* (16), 3905–3912. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00312-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00312-9).

ANEXOS



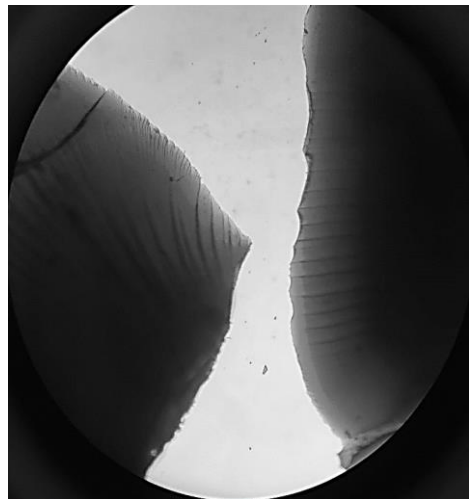
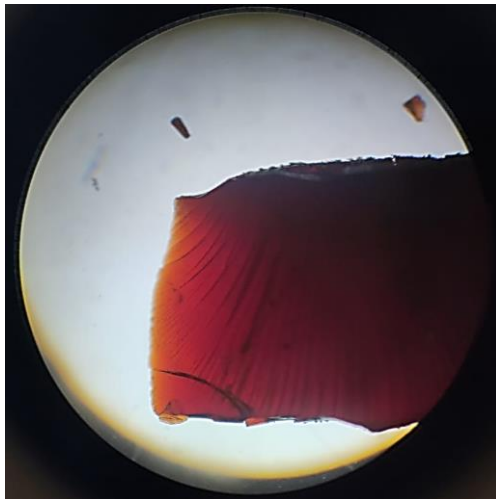
Anexo 1. *Tanicol Vintage* (Tanino comercial de semillas de uvas)



Anexo 2. Elaboración de muestras para la gelificación de taninos condensados relación F/T, % Taninos y pH



Anexo 3. Muestras de geles de taninos condensados al ingreso de la estufa a una temperatura de 85°C y 100% de ventilación para la gelificación.



Anexo 4. Muestra de geles de taninos condensados de semillas de uvas, observadas en el microscopio.

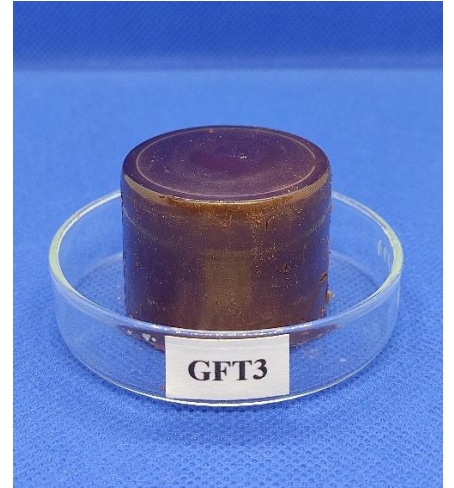
GFT1



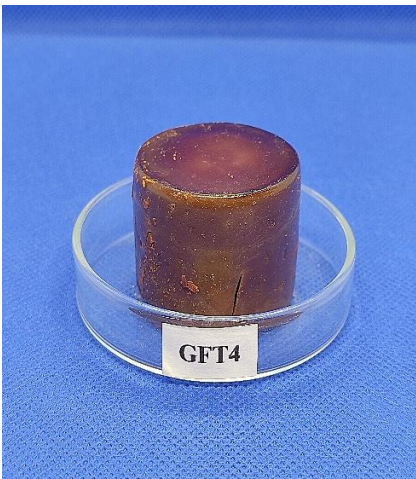
GFT2



GFT3



GFT4



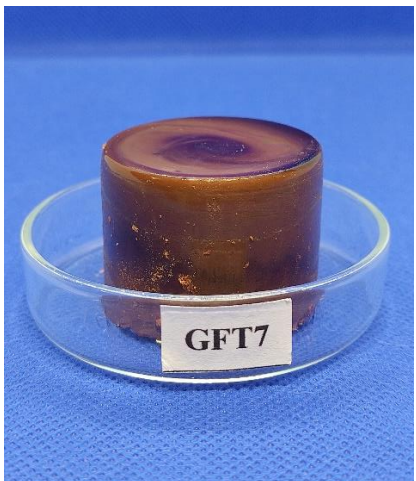
GFT5



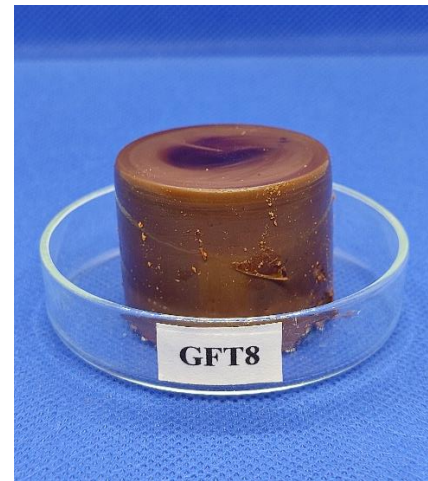
GFT6



GFT7



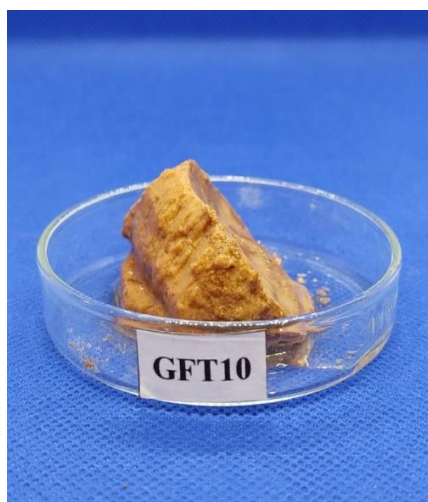
GFT8



GFT9



GFT10



GFT11



GFT12



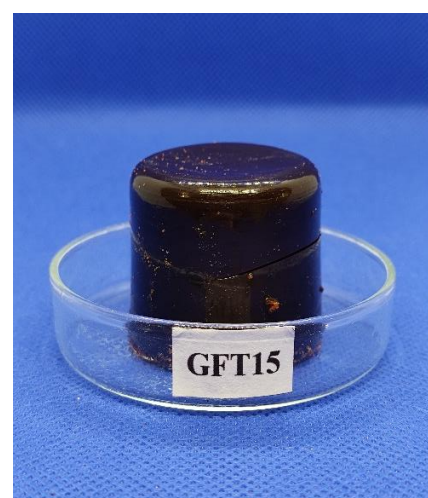
GFT13



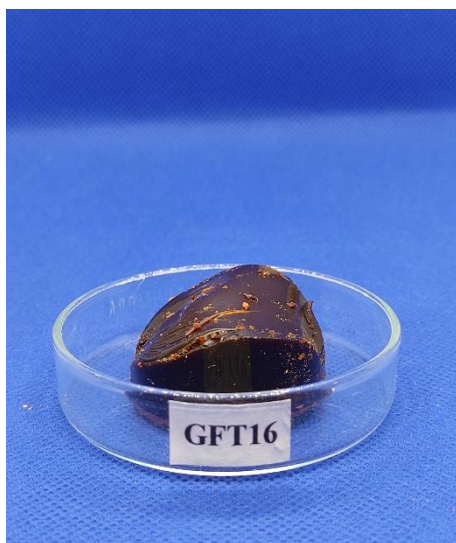
GFT14



GFT15



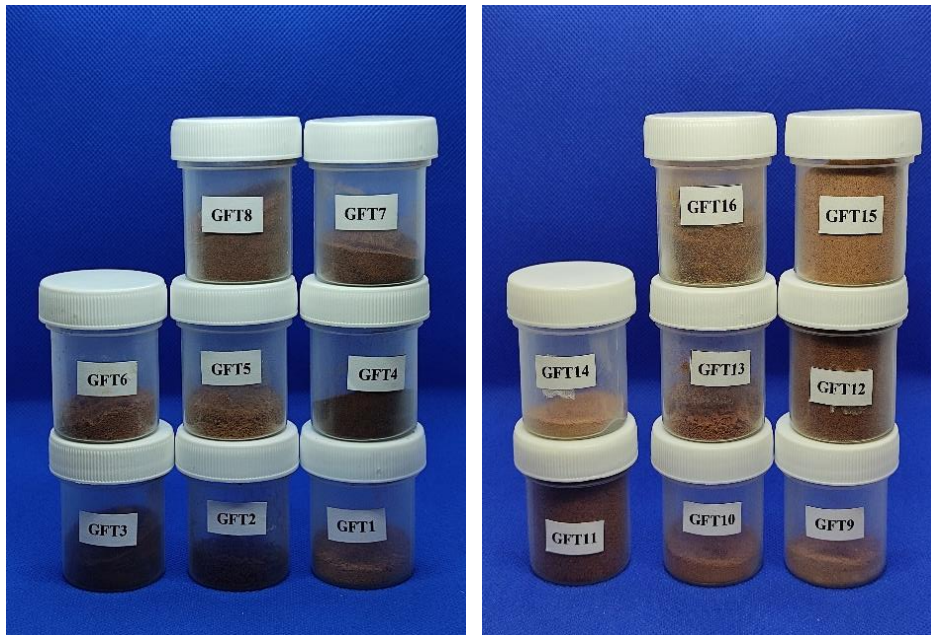
GFT16



GFT17



Anexo 5. Geles de taninos condensados de semillas de uvas (*Vitis vinifera*)



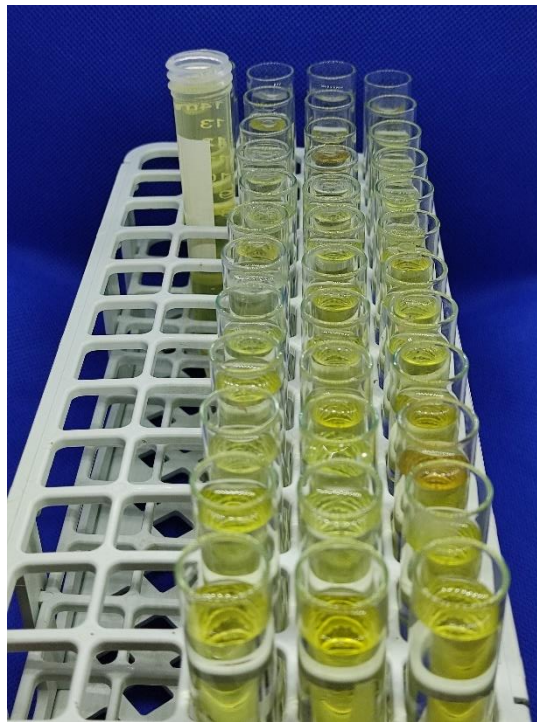
Anexo 6. Geles de taninos condensados tamizados.



Anexo 7. Preparación de la fase acuosa y muestras con el metal Cr^{+6} .



Anexo 8. Muestras dosificadas por duplicado posterior a la agitación mecánica durante 24 h.



Anexo 9. Muestras filtradas para las mediciones en el EAA.



Anexo 10. Lectura de las muestras en el EAA.