IV.3. Adsorción de cadmio

IV.3.1. Determinación de pH óptimo y selección de la borra de café con mayor adsorción

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 7 a 14 para las borras de café: QLGRP, QLFP, VRLGRP, VRLFP, QDCGRP, QDCFP, VRDCGRP y VRDCFP.

Tabla 7. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,1	0,5	2,1	0,5	0
	2,1	0,5			
3,0	3,1	3,7	3,1	3,7	0
	3,1	3,7			
4,0	5,0	56,7	4,9	56,9	0,3
	4,8	57,1			
5,5	5,3	70,1	5,2	68,9	1,7
	5,2	67,7			
6,5	5,4	76,5	5,4	76,8	0,5
	5,5	77,2			

Temperatura del ambiente entre 21 y 24 ºC

Como se aprecia en las tablas 7 y 8, para las borras de café de Q tostado claro con grados de molienda medio y fino, la mayor adsorción del Cd(II) se encuentra a un pH de 6,5. La desviación estándar (σ) obtenida en cada caso indica que la incertidumbre es mínima. Por otro lado, se observa que las soluciones con un pH inicial menor a 4,0 al alcanzar el equilibrio, tienden a aumentar su pH y las que tienen un pH inicial de 5,5 y 6,5 tienden a disminuir su pH. Yen *et al.* comprobaron que en los desechos sólidos del café habían contenidos residuales de alcaloides y otras sustancias [35]. Es posible que algunas de estas sustancias también estén presentes en las borras de café produciendo los cambios observados en el pH final.

Tabla 8. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,4	2,0	0,4	0
	2,0	0,4			
3,0	3,3	1,1	3,3	1,1	0
	3,3	1,1			
4,0	4,4	31,6	4,6	33,7	3,0
	4,7	35,8			
5,5	4,5	43,0	5,2	44,0	1,4
	5,8	45,0			
6,5	5,1	67,9	5,2	68,0	0,1
	5,2	68,0			

Temperatura del ambiente entre 18 y 20 ºC

Tabla 9. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	2,1	2,0	2,9	1,1
	2,1	3,7			
3,0	3,2	9,0	3,2	9,4	0,5
	3,2	9,7			
4,0	4,6	54,1	4,6	54,5	0,6
	4,7	54,9			
5,5	5,1	68,6	5,0	68,6	0
	4,8	68,6			
6,5	5,1	77,3	5,1	77,0	0,5
	5,1	76,6			

Temperatura del ambiente entre 24 y 26 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 10. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,2	1,9	0,2	0
	2,0	0,2			
3,0	3,3	4,4	3,2	4,4	0
	3,3	4,4			
4,0	4,4	40,3	4,5	41,6	1,8
	4,7	42,8			
5,5	4,5	50,1	4,8	50,5	0,6
	5,8	50,9			
6,5	5,1	56,5	4,9	57,4	1,2
	5,2	58,2			

Temperatura del ambiente entre 20 y 24 ºC

En las tablas 9 y 10, para las borras de café de VR tostado claro con grados de molienda medio y fino, se observa nuevamente la misma tendencia en las variaciones del pH final en los procesos de adsorción. También se aprecia que la borra de café con molido medio presenta una mayor adsorción que la borra de café con molido fino. Esto resulta singular debido a que, la molienda fina cuenta con una mayor área superficial, por lo tanto, la posibilidad de adsorción es mayor. Sin embargo, como se mencionó en la sección IV.2.4, las diferencias en la preparación de *café expreso* y *café americano*, al parecer, tienen un mayor efecto en el contenido de sustancias residuales en las borras de café. Esto se presenta a pesar de todo el procedimiento posterior utilizado en la preparación de la borra de café, donde se utilizaron aproximadamente las mismas cantidades de agua para el lavado de los desechos sólidos de café, a fin de disminuir al mínimo las sustancias remanentes. Este procedimiento no logra su objetivo equitativamente para ambos molidos debido a que se observó que, las soluciones mostraron una ligera coloración café, a diferencia de lo observado para el molido medio al final de los ensayos de adsorción con borras de café con molido fino.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 11. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,0	2,0	0,0	0
	2,1	0,0			
3,0	3,2	0,8	3,2	1,2	0,6
	3,2	1,7			
4,0	4,6	59,1	5,2	58,1	1,4
	4,7	57,1			
5,5	5,1	70,3	5,6	70,3	0
	4,8	70,3			
6,5	5,1	72,9	5,7	73,7	1,1
	5,1	74,4			

Temperatura del ambiente entre 22 y 24 ºC

Tabla 12. Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP

pH		Cd adsorbido (%)	pH promedio final	Cd promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,4	2,2	0,4	0
	2,0	0,4			
3,0	3,3	1,1	3,2	1,1	0
	3,3	1,1			
4,0	4,4	23,0	4,3	23,9	1,2
	4,7	24,7			
5,5	4,5	45,0	4,4	45,2	0,3
	5,8	45,4			
6,5	5,1	53,6	4,7	53,1	0,7
	5,2	52,6			

Temperatura del ambiente entre 18 y 20 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

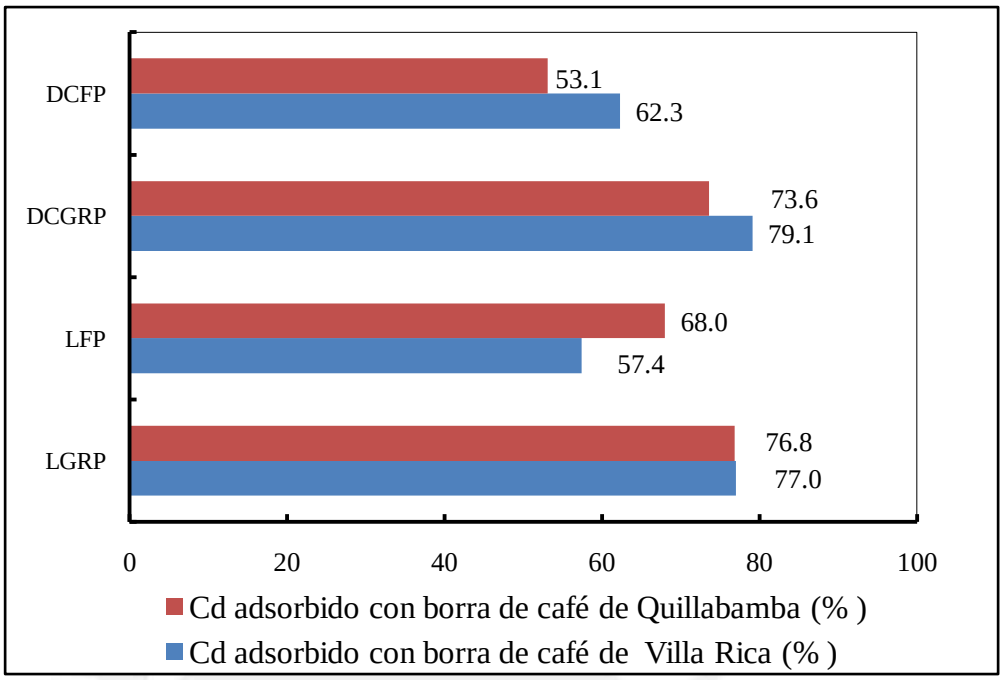

Figura 7: Variación de adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.

Si se revisa la tabla 4 para la distribución del tamaño de partícula de las borras de café utilizadas se observa que las borras de café con molienda fina tienen entre 36 y 46% de partículas con tamaño igual o inferior a los 0,420 mm y entre 2 y 5% de partículas con tamaño superior a los 0,707 mm;. En cambio, para las borras de café con grado de molienda medio, solo entre el 20 y 21% tienen un tamaño igual o inferior a los 0,420 mm y entre 56 y 59% de partículas con tamaño superior a los 0,707 mm. Estos antecedentes podrían explicar la tendencia a una mayor adsorción en las borras de café con grado de molienda medio respecto de las de grado de molienda fino observada en este trabajo.

Djati *et al*. han comprobado que el café molido, que no ha sido utilizado para la preparación de la bebida café, comparado con sus desechos sólidos de café, tiene muy poca capacidad adsorbente. Es decir, el café molido debe pasar por el proceso de preparación de la bebida café para que se puedan crear los sitios de anclaje donde serán retenidos los cationes metálicos divalentes [2]. También han comprobado que la composición residual de compuestos

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

fenólicos, polifenólicos, no fenólicos y flavonoides es considerable, habiendo mostrado muchos de estos compuestos actividades quelantes con cationes metálicos divalentes [4, 35]. Es evidente que la función adsorbente no es solo de la celulosa, sino en conjunto con los componentes residuales que quedan en la borra y que juegan su rol de sustancias adsorptivas, que permiten la adsorción sobre la estructura celulósica de la borra de café [36]. Al parecer, existe una relación entre estos antecedentes y lo observado durante los ensayos de adsorción, en lo referido a los valores de pH finales y las ligeras coloraciones que presentan las soluciones acuosas al final de los ensayos de adsorción, en especial, aquellos efectuados con borras de café con molienda fina. Estos resultados sugieren que algunas de estas sustancias pueden tener una participación activa en el mecanismo de adsorción de Cd(II).

Finalmente, si se considera la influencia del grado de tostación en la adsorción, revisando la figura 7 se puede concluir que para las borras de café de VR la adsorción es mayor cuanto mayor es el grado de tostación, pero para las de Q son similares en ambos grados de tostación. Por otro lado, respecto al grado de molienda y su influencia en una mayor adsorción las borras de café de Q y VR presentan mayor adsorción en el grado de molienda medio que en el fino. De ello se puede presumir que el efecto del grado de molienda, asociado a las características durante la humectación de la borra de café para partículas inferiores a 0,4 mm, resulta más relevante que el grado de tostación. En consecuencia, por su mayor adsorción se seleccionan para las siguientes pruebas las borras de café QDCGRP y VRDCGRP.

IV.3.2. Tiempo de residencia óptimo a pH 6,5

Los resultados obtenidos para las borras de café de Quillabamba/Cusco (QDCGRP) y de Villa Rica/Pasco (VRDCGRP) dieron un tiempo óptimo para alcanzar el equilibrio, en el proceso de adsorción, de 10 horas como se consigna en la tabla 15 y figura 8. Se puede apreciar que el pH final del proceso, cuando se alcanza el equilibrio, se estabiliza entre 5,2 y 5,3 para QDCGRP y entre 5,4 y 5,5 para VRDCGRP. Aunque estos valores de pH ya

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

se habían alcanzado durante las dos primeras horas de adsorción, las causas probables de la variación del pH pueden ser las diferentes sustancias remanentes en la borra de café que van solubilizándose en la solución acuosa y van modificando el equilibrio. Si bien, algunas de estas sustancias, en los diferentes tipos de borra de café pueden ser las mismas, su contenido residual en las diferentes borras de café puede ser distinto.

Tabla 15. Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Cd(II) en solución acuosa para los tipos de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 6,5

Tiempo (horas)	QDCGRP		VRDCGRP	
	pH final	Cd adsorbido (%)	pH final	Cd adsorbido (%)
0,5	5,7	30,9	5,9	42,6
1,0	5,3	39,9	5,6	54,6
2,0	5,2	52,7	5,5	66,0
4,0	5,2	62,5	5,5	76,7
6,0	5,6	65,6	5,4	78,8
8,0	5,1	67,1	5,5	81,7
10,0	5,2	67,8	5,5	84,5
14,0	5,3	67,8	5,4	84,5
24,0	5,2	67,8	5,4	84,5

Temperatura del ambiente entre 19 y 21 ºC

Se manifiesta nuevamente la mayor adsorción de la borra de café de Villa Rica/Pasco respecto a la de Quillabamba/Cusco, en un 24%. El tiempo empleado en la determinación del pH óptimo de 18 horas queda validado por las 10 horas de tiempo óptimo obtenidos en esta determinación.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

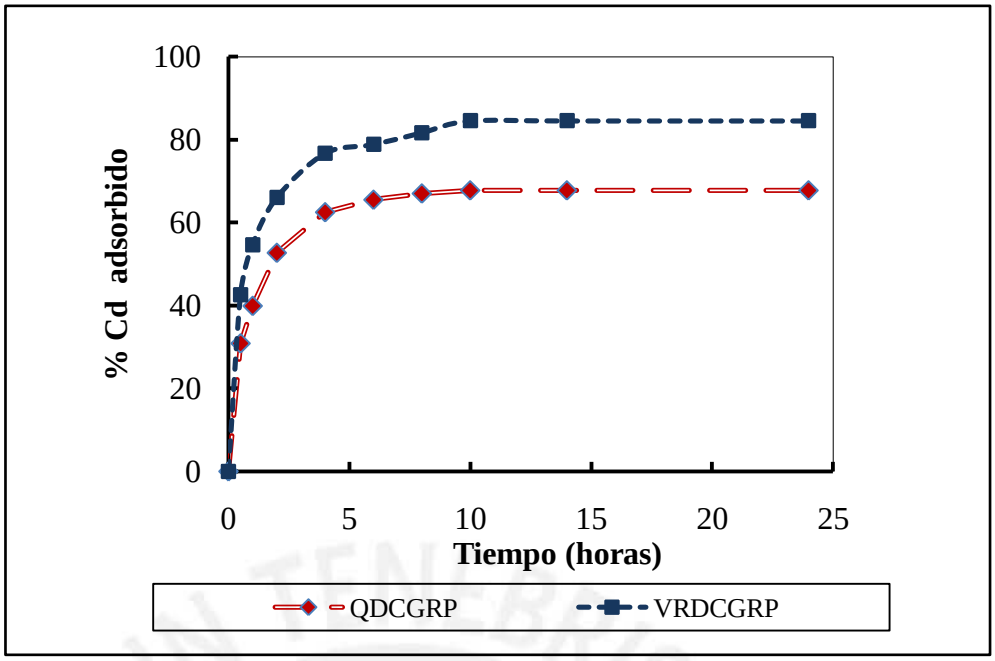

Figura 8: Tiempo óptimo de equilibrio en 10 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 6,5

IV.3.3. Evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Cd(II) con borra de café

Para la obtención de estos resultados se empleó el pH óptimo de 6,5 y el tiempo óptimo de equilibrio determinado en 10 horas para las borras de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para la VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco. En la tabla 16 y figura 9 se resume los resultados obtenidos para las borras de café con tostado oscuro y grado de molienda medio de Quillabamba y Villa Rica.

Resulta interesante señalar que el pH final en estas pruebas va disminuyendo hasta un valor de 4,5 para la borra de café QDCGRP y hasta un valor de 4,9 para la borra de café VRDCGRP, conforme se aumenta la cantidad de borra de café. Esto indicaría que el contenido de sustancias acidificantes en la borra de café de Quillabamba es mayor que la de Villa Rica.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 16. Adsorción de Cd(II) en solución acuosa a pH 6,5 con diferentes masas de la borra de café QDCGRP y VRDCGRP

Masa de borra de café (g)	QDCGRP				VRDCGRP			
	pH final	Cd^{2+} residual (mg/L)	Cd adsorbido (mg/g)	Cd adsorbido (%)	pH final	Cd^{2+} residual (mg/L)	Cd adsorbido (mg/g)	Cd adsorbido (%)
0,10	6,0	6,597	33,9	34,0	6,0	5,595	43,3	44,1
0,25	6,0	4,776	20,9	52,2	5,5	3,236	27,0	67,6
0,50	6,0	3,352	13,3	66,5	5,4	1,820	16,4	81,8
1,00	4,9	2,085	7,9	79,2	5,2	0,797	9,2	92,0
2,00	5,9	1,294	4,4	87,1	5,1	0,247	4,9	97,5
4,00	4,6	0,819	2,3	91,8	5,0	0,089	2,5	99,1
6,00	4,5	0,581	1,6	94,2	4,9	0,011	1,7	99,9

Temperatura del ambiente entre 19 y 21 ºC

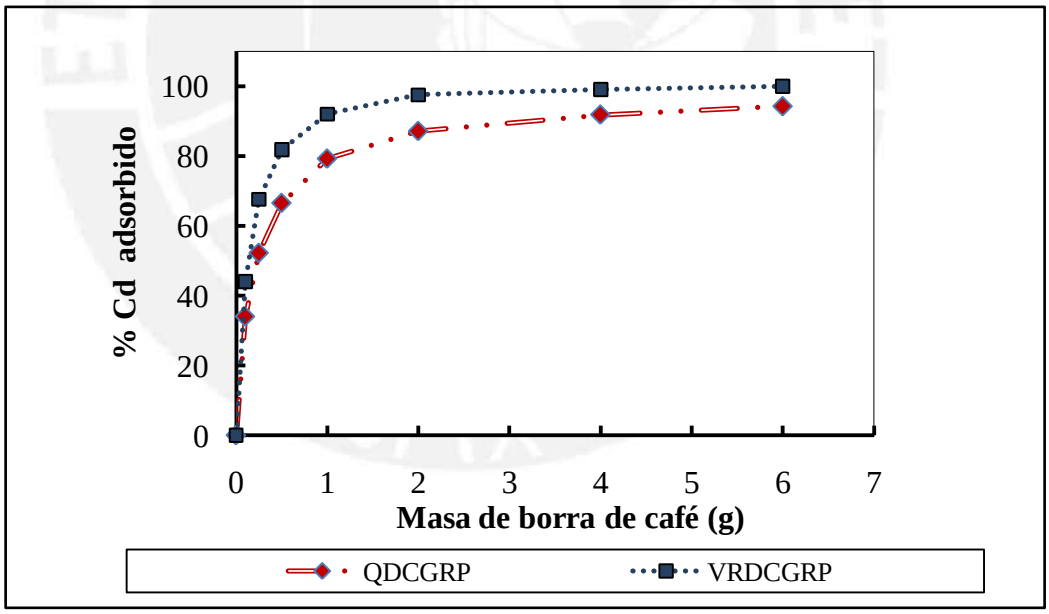

Figura 9: Adsorción de Cd(II) a pH 6,5 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

De estos resultados destaca la mayor adsorción de la borra de café de Villa Rica con una capacidad de 43,3 mg de Cd(II) por gramo de borra de café comparado con la capacidad de 33,9 mg de Cd(II) por gramo de borra de café de Quillabamba.

Si se aplican las ecuaciones 1 y 3 (págs. 13 y 14) a los datos de la tabla 16, se puede analizar el comportamiento del proceso de adsorción del ion metálico Cd(II) en solución acuosa a un pH de 6,5 para las borras de café QDCGRP y VRDCGRP respecto a las isotermas de Langmuir y Freundlich, cuyos resultados se pueden apreciar en las figuras 10 a 13. Para el caso de VRDCGRP, se descartó el dato obtenido para 6,00 g por estar muy próximo al 100% de adsorción.

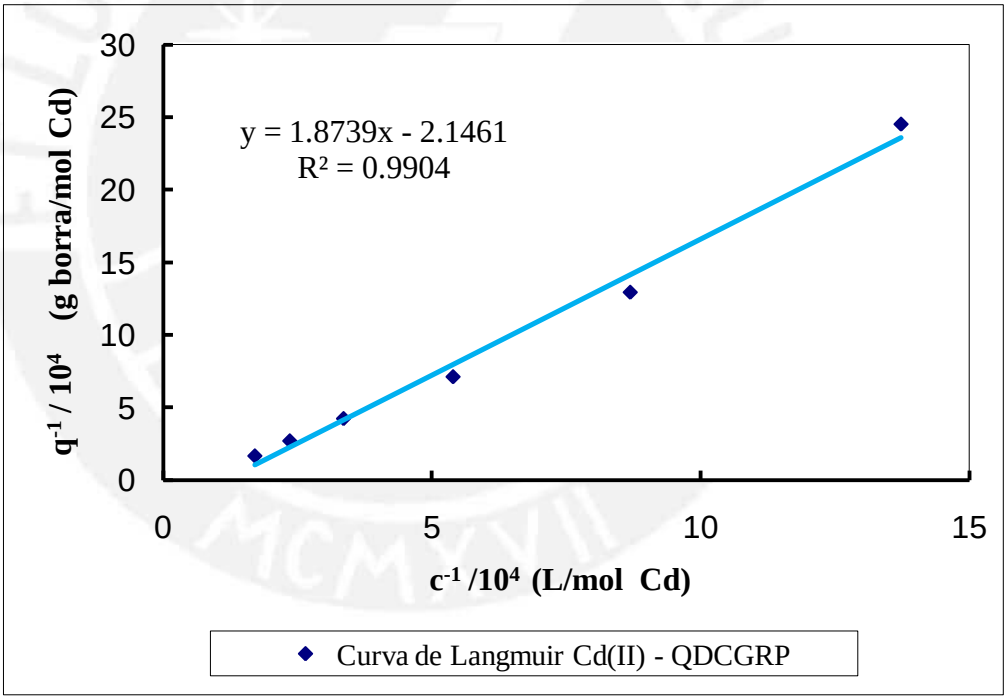

Figura 10: Isoterma de Langmuir para la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 de la borra de café QDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

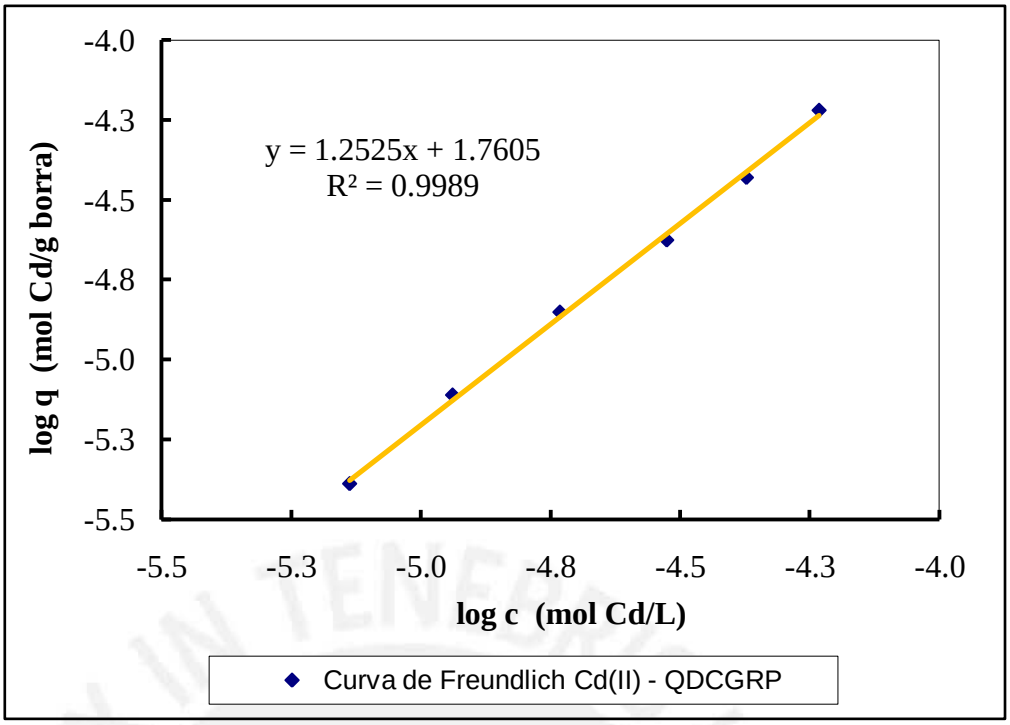

Figura 11: Isoterma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café QDCGRP

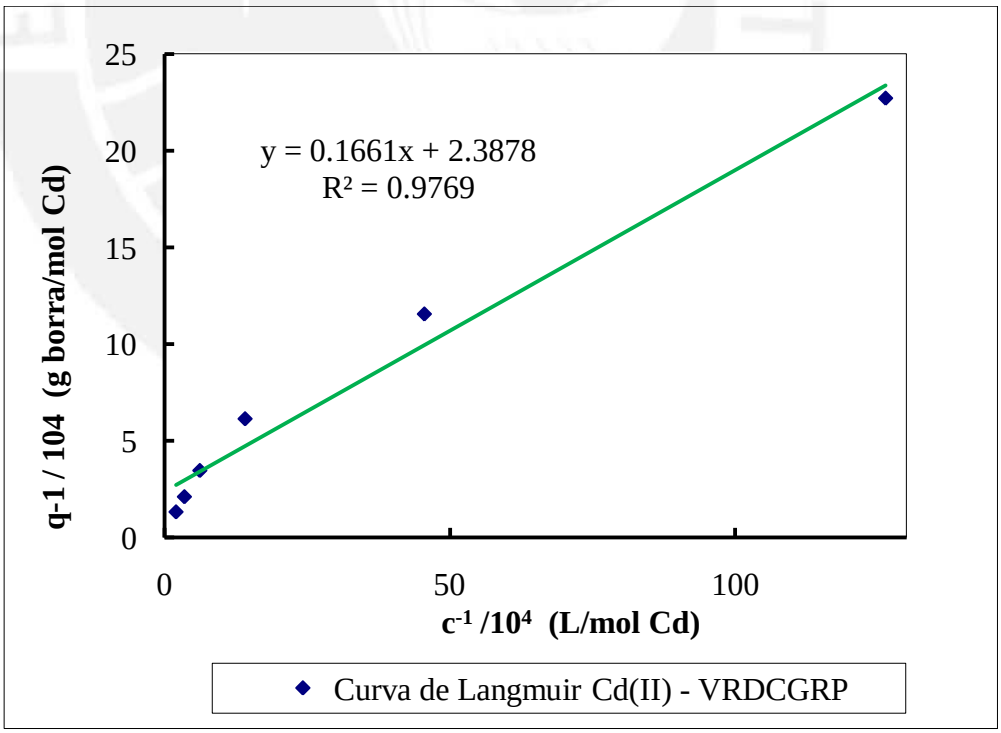

Figura 12: Isoterma de Langmuir en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

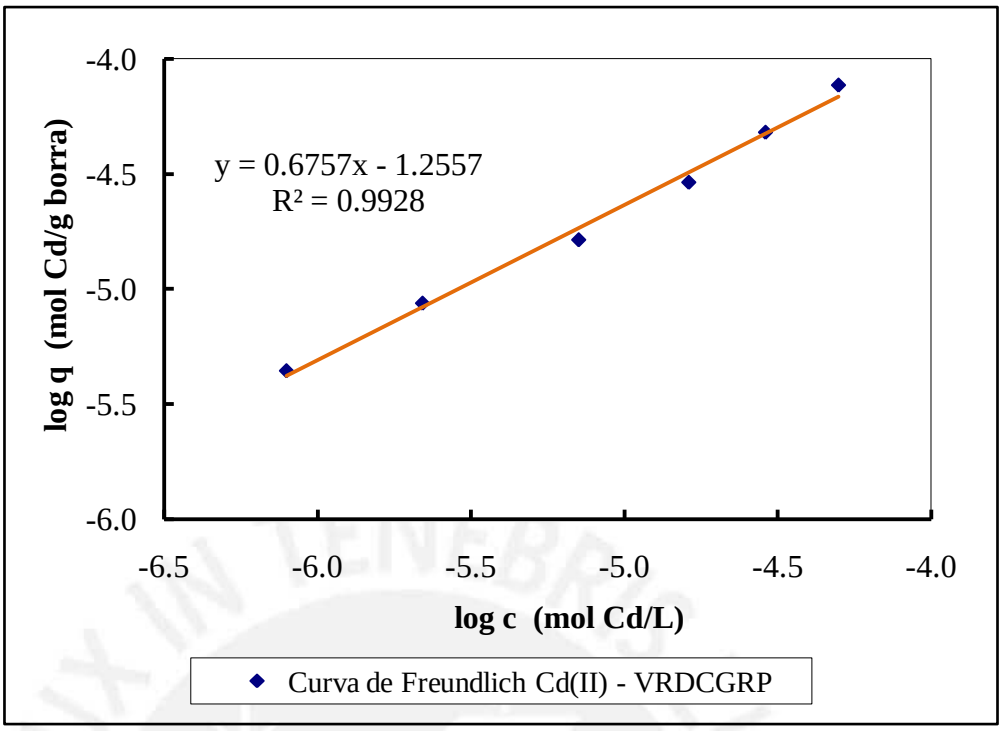

Figura 13: Isoterma de Freundlich en la adsorción de Cd(II) a pH 6,5 para la borra de café VRDCGRP

De acuerdo a los coeficientes de correlación lineal (R^2) obtenidos para las isotermas de Langmuir y Freundlich, se puede decir que el proceso de adsorción, tanto para la borra de café QDCGRP como para VRDCGRP, se ajusta a la isoterma de Freundlich y que estrictamente no se ajusta a Langmuir. Sin embargo, si se revisa la información consignada en la tabla 1, se puede observar que, de los seis valores de R^2 calculados, solo uno es del orden de 0,99 y el más bajo de todos es de 0,7608. En todos estos casos, se consideran como ajustadas a Langmuir y se calculan los parámetros correspondientes. Bajo estos antecedentes, en la tabla 17 se presentan igualmente los parámetros calculados para ambas isotermas, así como el parámetro adimensional de equilibrio (R_L) calculado de acuerdo a la ecuación 2. Para los parámetros b de Langmuir y k de Freundlich, se ha efectuado la conversión de unidades de mol/g a mg/g, y para el parámetro K de Langmuir, de L/mol a L/mg.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Se debe recordar que, cuando el parámetro adimensional de equilibrio (R_L) se encuentra entre 0 y 1, el proceso de adsorción es favorable para la isoterma de Langmuir y para la isoterma de Freundlich, el parámetro n debe estar entre 1 y 10.

Tabla 17. Parámetros de adsorción de Cd(II) con borra de café

Borra de café	Langmuir				Freundlich		
	K (L mg)	b (mg g^{-1})	R_L	R^2	k (mg g^{-1})	n	R^2
QDCGRP	0,10	5,24	0,495	0,9904	$6{,}48\times 10^6$	0,80	0,9989
VRDCGRP	1,28	4,71	0,073	0,9769	6 238,36	1,48	0,9928

Al comparar los valores de la tabla 17 y la tabla 1 para la borra de café VRDCGRP, se puede concluir que se ajusta bien a la isoterma de Freundlich porque, además de cumplir con el valor de R^2, también cumple con el valor del parámetro n. Esto es debido a que se encuentra dentro del intervalo de 1 a 10 y porque presenta un valor del parámetro k de 6 238 mg/g, valor mucho mayor que el obtenido por Minamisawa *et al.* [3]. Esto indica claramente su mayor capacidad de adsorción.

En el caso de la borra de café QDCGRP, no se puede establecer comparaciones con los valores en la tabla 1, debido a que el parámetro n no cumple para un buen ajuste a la isoterma de Freundlich. Su ajuste respecto a la isoterma de Langmuir es mejor, toda vez que su coeficiente de correlación lineal es de 0,9904 y el valor de la capacidad máxima de adsorción establecida por el parámetro b de 5,24 mg/g es menor que el reportado por Minamisawa *et al.* [3], lo que indica su menor capacidad de adsorción.

Es importante señalar que la ecuación del modelo de la isoterma de Langmuir fue desarrollada para la adsorción de gases sobre superficies homogéneas de metales y vidrio con la finalidad de predecir una única capacidad máxima de

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

anclaje. En cambio, la isoterma de Freundlich fue una postulación inicialmente empírica, para luego ser interpretada como la adsorción sobre superficies que son heterogéneas o que poseen sitios de anclaje de variada afinidad, siendo aplicada en procesos de adsorción sólido/líquido [37].

En consecuencia, interpretando los resultados obtenidos para la adsorción de Cd(II), con los conceptos mencionados y al tener la borra de café VRDCGRP un mejor ajuste a la isoterma de Freundlich. Este material adsorbente debe probablemente presentar características de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad. A diferencia de la borra de café QDCGRP, que se ajusta mejor a la isoterma de Langmuir, es posible que este material por ser de otra zona de cultivo, sea menos heterogéneo y responda a un mecanismo de adsorción por quimisorción donde la relación sitio de anclaje a catión metálico sea de 1:1, como se mencionó en la sección II.4. En todo caso, no se puede llegar a conclusiones excluyentes de los mecanismos de adsorción porque ambos modelos de isotermas presentan cierta aproximación en su comportamiento.

Finalmente, queda establecida una capacidad máxima de adsorción de 6 238 mg de Cd(II) por gramo de borra de café VRDCGRP de acuerdo al modelo de Freundlich y de 5,24 mg de Cd(II) por gramo de borra de café QDCGRP de acuerdo al modelo de Langmuir. Por tanto la borra de café de VR tostado oscuro y molido medio es mejor adsorbente que la borra de café de Q tostado oscuro y molido medio.

IV.4. Adsorción de plomo

IV.4.1. Determinación de pH óptimo y selección del tipo de borra de café con mayor adsorción

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 18 a 25 para los tipos de borra de café: QLGRP, QLFP, VRLGRP, VRLFP, QDCGRP, QDCFP, VRDCGRP y VRDCFP. En todos los casos se observó máxima adsorción para los valores de pH inicial de 4,0; 5,5 y 6,5. Los valores de pH promedio

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

final oscilaron desde 4,2 hasta 5,8 por causas similares a las discutidas en la adsorción del Cd, donde el pH promedio final osciló desde 4,7 hasta 5,7.

Tabla 18. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	1,9	3,2	2,0	3,2	0
	2,0	3,2			
3,0	3,3	45,4	3,3	43,1	3,3
	3,3	40,7			
4,0	5,2	99,3	5,2	99,3	0
	5,1	99,3			
5,5	5,5	100,0	5,4	100,0	0
	5,4	100,0			
6,5	6,0	100,0	5,8	100,0	0
	5,6	100,0			

Temperatura del ambiente entre 21 y 24 ºC

En las borras de café con grado de molienda fino, al igual que lo observado en los ensayos de adsorción con Cd, se observó que los pH finales suelen ser más ácidos, para los que tienen un pH inicial de 5,5 y 6,5 y, para los que inician en 4,0 suben ligeramente por encima de este valor. Esto es un indicio de la presencia de sustancias ácidas residuales en las borras de café con grado de molienda fino o, de una mayor facilidad para liberar estas sustancias debido al menor tamaño de partícula.

Se observó que, al aumentar el pH inicial para los procesos de adsorción, la tendencia en el incremento de la adsorción de Pb es súbita. No hay la gradualidad que se manifestaba en los procesos de adsorción con Cd. Como se puede observar en las tablas de resultados, se pasa de adsorción nula a valores entre 25 a 40%, para luego subir a 100% de adsorción para los pH iniciales de 2,0; 3,0 y 4,0.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 19. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QLFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	1,9	4,5	1,9	5,8	1,8
	1,9	7,0			
3,0	3,2	36,7	3,2	36,7	0
	3,2	36,7			
4,0	5,0	100,0	4,8	100,0	0
	4,5	100,0			
5,5	4,8	100,0	4,9	100,0	0
	5,0	100,0			
6,5	4,8	100,0	4,8	100,0	0
	4,7	100,0			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 ºC

Tabla 20. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,0	2,0	2,1	2,9
	2,0	4,1			
3,0	3,3	27,9	3,3	25,5	3,4
	3,3	23,1			
4,0	5,3	92,2	5,2	92,2	0
	5,2	92,2			
5,5	5,7	92,2	5,6	92,2	0
	5,6	92,2			
6,5	5,9	97,0	5,4	97,0	0
	4,9	97,0			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Debido a que la adsorción de Pb(II) es 100% o muy próxima a este valor desde pH 4,0 hasta 6,5, con todos los tipos de borra de café ensayados, esto indica una tendencia de adsorción marcadamente diferente a la observada para el Cd(II), lo cual sugiere un mecanismo de adsorción distinto. Se espera que los procesos de adsorción de Pb(II) no se ajusten a los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Si se compara los intervalos de temperatura del ambiente para los diferentes ensayos efectuados, se aprecia que estos fluctúan entre 19 y 26 ºC, esta condición del proceso aunado a la adsorción muy cercana al 100% desde pH 4,0 hasta 6,5, son un indicativo de que la fluctuación de la temperatura dentro del intervalo mencionado, no afectará su capacidad de adsorción respecto al Pb(II).

Tabla 21. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRLFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	4,1	2,0	2,9	1,7
	2,0	1,7			
3,0	3,2	23,1	3,2	24,3	1,7
	3,2	25,5			
4,0	4,2	87,4	4,2	87,4	0
	4,2	87,4			
5,5	4,4	94,6	4,4	93,4	1,7
	4,4	92,2			
6,5	4,6	94,6	4,6	94,6	0
	4,5	94,6			

Temperatura del ambiente entre 23 y 26 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 22. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	4,7	2,0	2,4	3,3
	2,0	0,0			
3,0	3,2	39,1	3,2	38,2	1,3
	3,2	37,3			
4,0	5,1	100,0	5,2	100,0	0
	5,2	100,0			
5,5	5,6	100,0	5,8	100,0	0
	6,0	100,0			
6,5	5,7	100,0	5,4	100,0	0
	5,1	100,0			

Temperatura del ambiente entre 19 y 22 ºC

Tabla 23. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café QDCFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,1	0,0	2,0	0,0	0
	2,0	0,0			
3,0	3,2	33,7	3,2	32,5	1,7
	3,2	31,3			
4,0	4,9	99,3	4,8	98,2	1,6
	4,6	97,0			
5,5	4,8	100,0	4,6	100,0	0
	4,4	100,0			
6,5	4,9	100,0	4,8	100,0	0
	4,6	100,0			

Temperatura del ambiente entre 22 y 24 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Finalmente, con estas últimas tablas se confirma la tendencia de adsorción total para valores de pH desde 4,0 hasta 6,5 y, resulta interesante reflexionar sobre la posibilidad que nos ofrece la borra de café como medio de separación de los cationes divalentes de plomo y cadmio. Para soluciones acuosas que presenten ambas especies: Pb(II) y Cd(II) en concentraciones de alrededor de 10 ppm de cada catión metálico, se podría ajustar el pH de la mezcla a 4,0 para que, utilizando una porción de borra de café adsorba todo el Pb(II), luego separaríamos esta borra de café cargada con Pb(II), para ajustar el pH de la mezcla a 6,5 y aplicando otra porción de borra de café adsorberíamos todo el cadmio de la solución. De esta manera habríamos separado ambos cationes de la solución acuosa Esta seria una potencial aplicación para la borra de café en la separación de estos cationes metálicos divalentes.

Tabla 24. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCGRP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	4,5	2,0	4,5	0
	2,1	4,5			
3,0	3,3	49,1	3,3	50,4	1,8
	3,3	51,6			
4,0	5,4	100,0	5,4	100,0	0
	5,2	100,0			
5,5	5,6	100,0	5,6	100,0	0
	5,6	100,0			
6,5	5,6	100,0	5,4	100,0	0
	5,3	100,0			

Temperatura del ambiente entre 22 y 25 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 25. Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH con la borra de café VRDCFP

pH		Pb adsorbido (%)	pH promedio final	Pb promedio adsorbido	
Inicial	Final			(%)	σ
2,0	2,0	0,0	2,0	0,0	0
	2,0	0,0			
3,0	3,2	27,9	3,2	25,5	3,4
	3,2	23,1			
4,0	5,7	87,5	5,6	88,6	1,6
	5,6	89,8			
5,5	5,7	94,6	5,7	94,6	0
	5,7	94,6			
6,5	5,9	97,0	5,2	97,0	0
	4,5	97,0			

Temperatura del ambiente entre 23 y 25 ºC

IV.4.1.1. Adsorción de Pb(II) en función del pH

Los resultados para la adsorción del Pb(II), para la borra de café proveniente del café verde de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco y de Villa Rica/Pasco, se encuentran resumidos en las figuras 14 y 15. Allí se puede apreciar que el pH óptimo de adsorción es desde 4,0 hasta 6,5, al margen del grado de tostación y molienda que antecedieron a los procesos de obtención de las borras de café peruano. Estos resultados tienen coherencia con los obtenidos por Minamisawa *et al.* donde el pH fue de 4,0 [3]. Sin embargo, en las investigaciones de Djati *et al.* el pH fue de 10,0 [2], este valor no tiene explicación con la especiación de Pb(II) para soluciones de 10 ppm, toda vez que, de acuerdo a la figura 3, a ese valor de pH el 70% de Pb(II) se encuentra precipitado como hidróxido de plomo, un 10% se encuentra como $[Pb(OH)_3]^-$ y un 20% como $[Pb(OH)]^+$.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Considerando la característica del proceso de adsorción de Pb(II), mencionada en la sección anterior, por su rápida transición para alcanzar la adsorción del 100% de Pb(II). Se tiene adsorción completa a 4,0; 5,5 y 6,5; es preferible elegir como pH óptimo el extremo del rango a partir del cual decrece la adsorción, para tratar de evitar las adsorciones del 100% de Pb(II), que generan valores indeterminados para construir las isotermas de Langmuir y Freundlich.

Por otro lado, revisando la figura 3, de especiación de una solución acuosa de 10 ppm de Pb(II), se puede apreciar como a partir de un pH *c.a.* 5,5 comienza a producirse la aparición de la especie $[Pb(OH)]^+$ y a pH 6,5 esta especie ya se encuentra en una abundancia del 5%, por lo que comienza a verse menguada la presencia de catión divalente Pb(II). Con lo cual se pierde la condición de que el Pb(II) se encuentre al 100% como un catión divalente hidratado, que es la misma condición que tiene el Cd(II) en sus ensayos de adsorción Por estas razones es más apropiado seleccionar como pH óptimo el valor de 4,0.

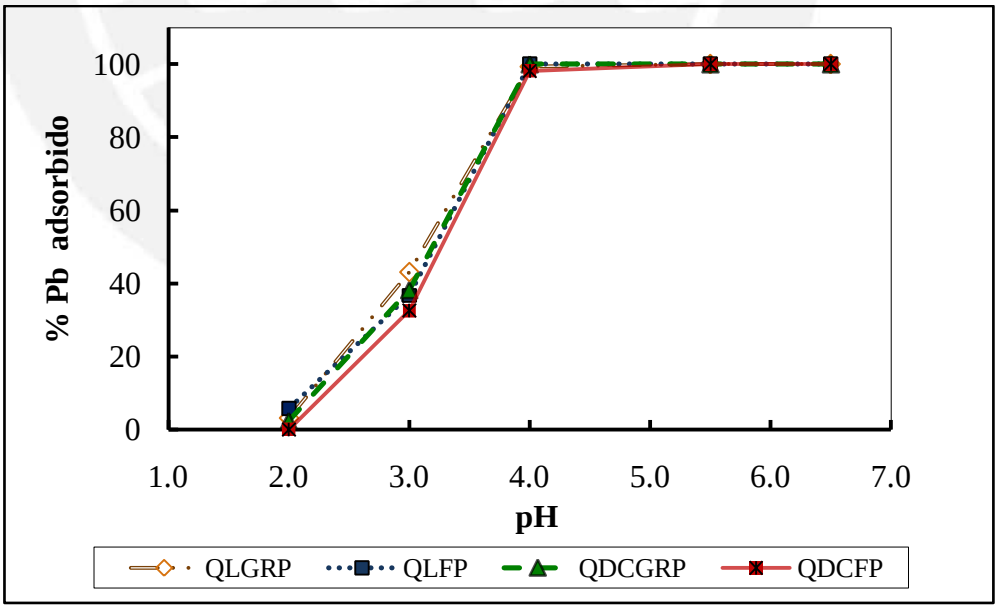

Figura 14: Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café del Cusco.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

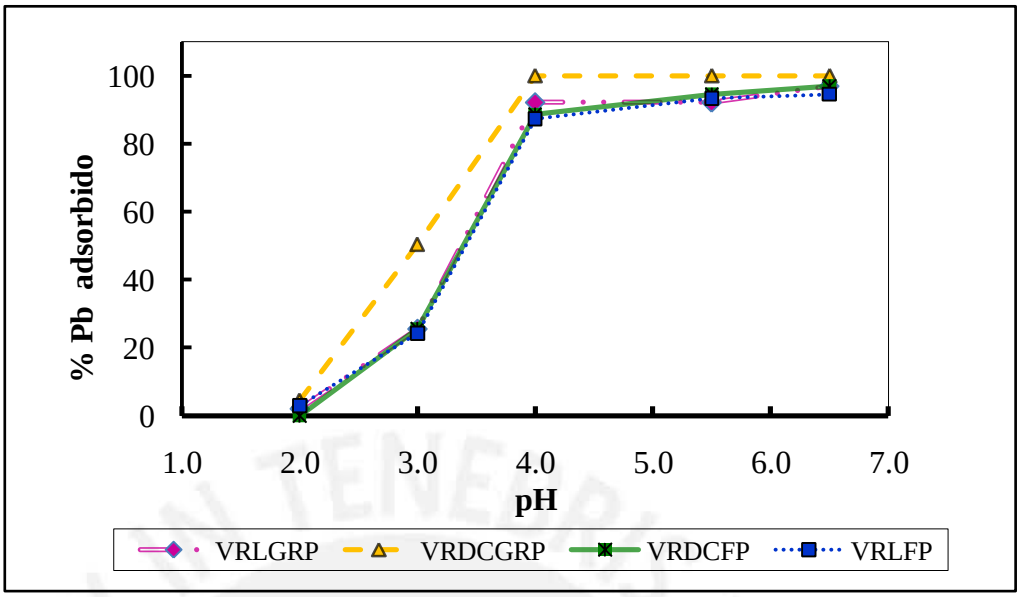

Figura 15: Variación de adsorción de Pb(II) en función del pH para las borras de café de Pasco.

IV.4.1.2. Tipo de borra de café con mayor adsorción de Pb(II) a pH 4,0

Para esta determinación, se debe analizar el efecto de la distribución de tamaño de partícula y el grado de tostación, para ello se utiliza la figura16, donde se grafica los resultados obtenidos para los ocho tipos de borras de café peruano.

Desde la perspectiva del grado de molienda, se puede observar en la figura 16 que para la borra de café proveniente del café verde obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco, no se presenta una diferencia notable de adsorción por el Pb entre el molido medio y el fino, ambas están entre 98 y 100%. Esto difiere a lo que se observó para el molido grueso y fino de Villa Rica/Pasco, donde las borras de café con grado de molienda medio tienen una ligera mayor adsorción que los de molido fino, siendo esta diferencia porcentual de entre 5 y 12%.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

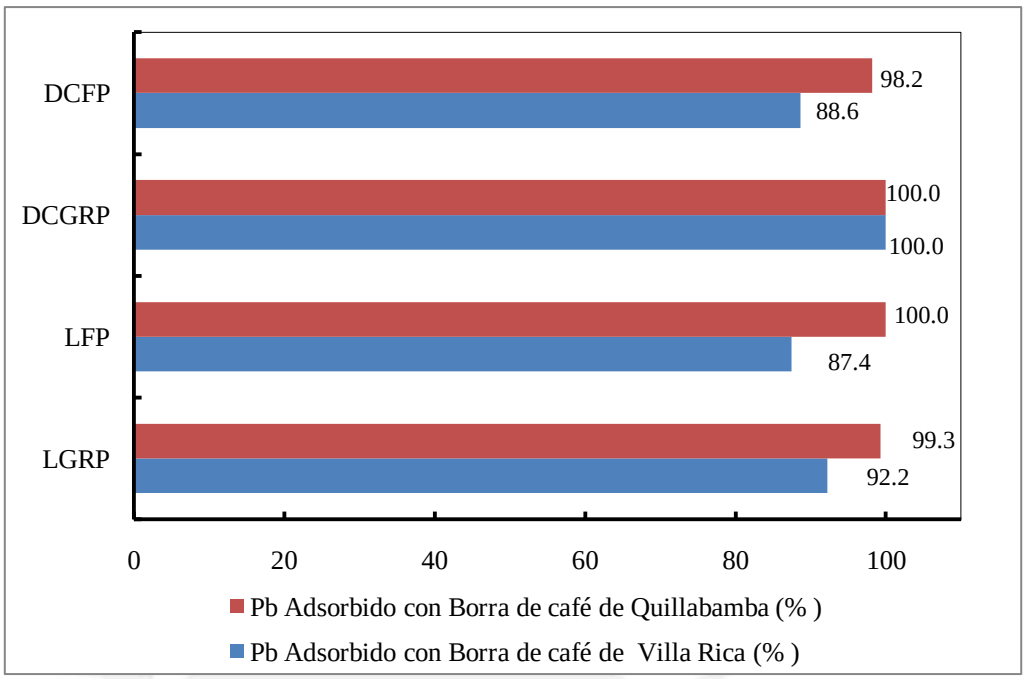

Figura 16: Variación de adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para las borras de café de Pasco y Cusco, tostado oscuro y claro, molienda fina y media.

A diferencia de lo observado y discutido en los resultados del Cd, en este caso, el comportamiento no es análogo por lo que es posible que los mecanismos de adsorción sean diferentes. Recordemos que en la adsorción de Cd(II), tanto para los tipos de borras de café de Q como para los de VR, las borras con grado de molienda medio presentaban mayor adsorción que las finas. En este caso, para el Pb(II), esto solo se manifiesta para las borras de café de VR, mas no para las borras de café de Q, donde todas prácticamente adsorben el 100%.

Para la adsorción del Pb(II) con los diferentes tipos de borra de café de Q, ni el tipo de molienda, ni el grado de tostación muestran un efecto relevante en la capacidad de adsorción del ion metálico. Para poder efectuar una comparación paralela con la selección efectuada para la adsorción del cadmio, se seleccionan, por su mayor adsorción, la borra de café de Quillabamba QDCGRP y la borra de café VRDCGRP para Villa Rica.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

IV.4.2. Tiempo de residencia óptimo a pH 4,0

Los resultados obtenidos para el tipo de borra de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para el tipo de borra de café VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco indican un tiempo óptimo de 2 horas para alcanzar el equilibrio en el proceso de adsorción (tabla 26 y figura 17). Se puede apreciar que el pH final del proceso, cuando se alcanza el equilibrio, se estabiliza entre 5,4 y 5,5 para QDCGRP y entre 5,1 y 5,4 para VRDCGRP. Es necesario notar que estos valores de pH ya se habían alcanzado durante los primeros 45 minutos de adsorción; las causas probables serian las mismas expuestas en la sección IV.3.2 para el cadmio.

El tiempo empleado en la determinación del pH óptimo de 18 horas queda validado por las 2 horas de tiempo óptimo obtenido en esta determinación.

Tabla 26. Tiempo de residencia óptimo para la adsorción de Pb(II) en solución acuosa para el tipo de borra de café QDCGRP y VRDCGRP a un pH de 4,0

Tiempo (horas)	QDCGRP		VRDCGRP	
	pH final	Pb adsorbido (%)	pH final	Pb adsorbido (%)
0,25	5,5	58,8	5,1	62,1
0,50	5,6	71,9	5,2	71,9
0,75	5,5	84,1	5,4	81,6
1,00	5,6	86,5	5,3	93,9
2,00	5,5	100,0	5,4	100,0
4,00	5,4	100,0	5,3	100,0
6,00	5,4	100,0	5,2	100,0

Temperatura del ambiente entre 24 y 26 ºC

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

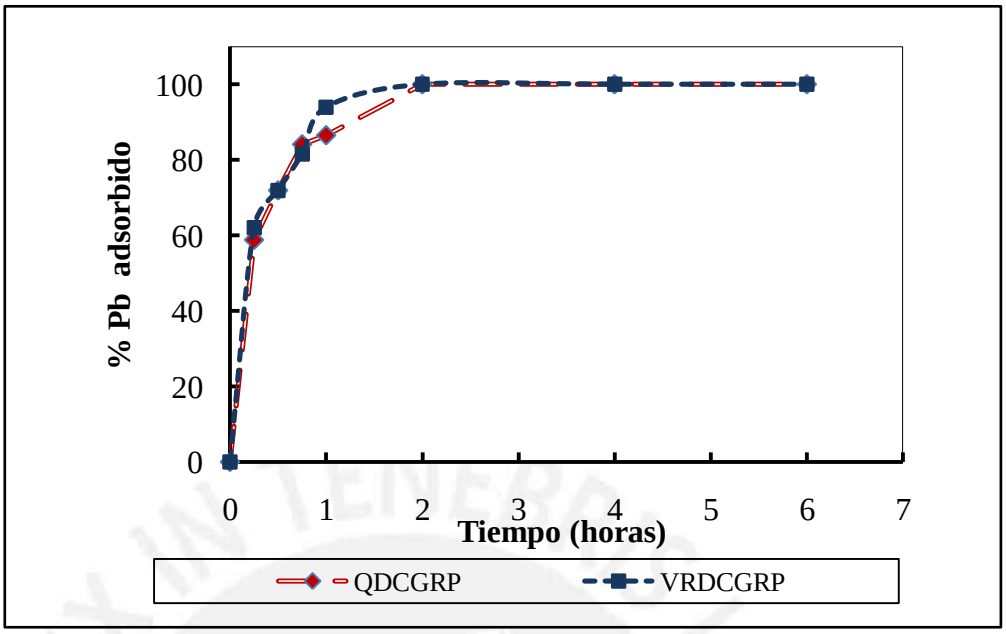

Figura 17: Tiempo óptimo de equilibrio en 2 horas para la borra de café QDCGRP y VRDCGRP a pH 4,0

IV.4.3. Evaluación de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Pb(II) con borra de café

El pH óptimo de 4,0 y el tiempo óptimo de equilibrio determinado en 2 horas para las borras de café QDCGRP proveniente de Quillabamba/Cusco y para la VRDCGRP proveniente de Villa Rica/Pasco se emplearon para esta evaluación. En la tabla 27 y figura 18 se resume los resultados obtenidos para las borras de café con tostado oscuro y grado de molienda medio de Quillabamba y Villa Rica. Resulta interesante señalar que el pH final en estas pruebas va aumentando hasta un valor de 5,9 para la borra de café QDCGRP y hasta un valor de 4,6 para la borra de café VRDCGRP, conforme se aumenta la cantidad de borra de café. Esto indicaría que también habría sustancias básicas en las borras de café de Quillabamba y Villa Rica, las cuales serian responsables de estos cambios.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Tabla 27. Adsorción de Pb(II) en solución acuosa a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

Masa de borra de café (g)	QDCGRP				VRDCGRP			
	pH final	Pb^{2+} residual (mg/L)	Pb adsorbido (mg/g)	Pb adsorbido (%)	pH final	Pb^{2+} residual (mg/L)	Pb adsorbido (mg/g)	Pb adsorbido (%)
0,05	4,2	6,730	68,3	32,7	4,2	6,730	67,6	32,7
0,10	4,2	4,528	54,9	54,7	4,2	4,528	56,6	54,7
0,15	4,3	3,060	47,9	69,4	4,3	1,837	55,2	81,6
0,20	4,6	1,103	45,0	89,0	4,5	0,368	47,5	96,3
0,30	4,6	0,085	33,0	99,2	4,6	0	33,2	100,0
0,40	5,9	0	25,0	100,0	4,6	0	25,0	100,0

Temperatura del ambiente entre 24 y 26 ºC

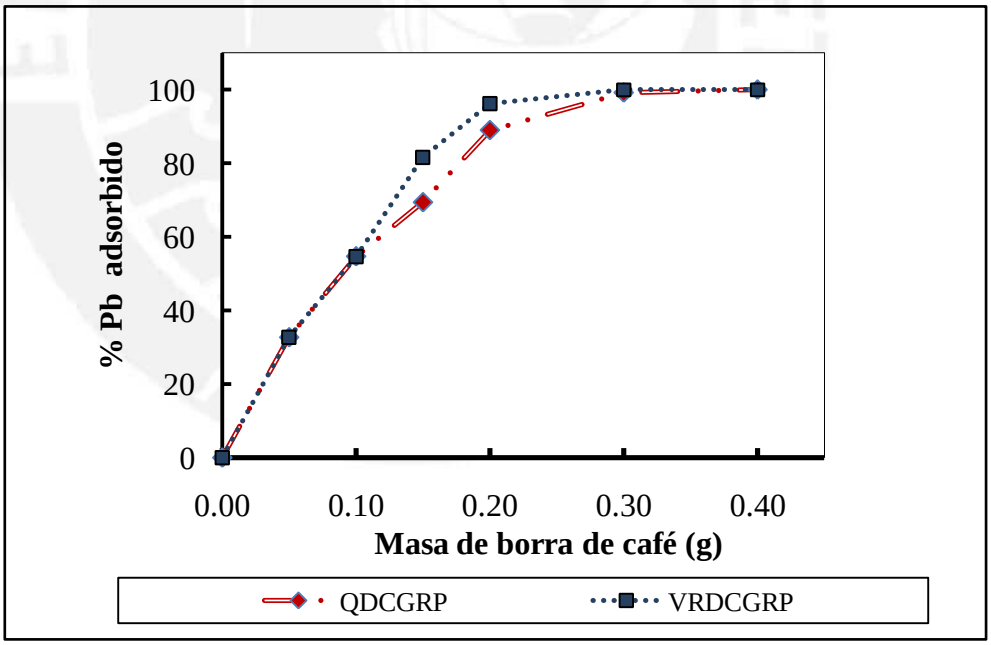

Figura 18: Adsorción de Pb(II) a pH 4,0 con diferentes masas de las borras de café QDCGRP y VRDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Si se aplican las ecuaciones 1 y 3 (págs. 13 y 14) a los datos de la tabla 27, se puede analizar el comportamiento del proceso de adsorción del ion metálico Cd(II) en solución acuosa a un pH de 4,0 para las borras de café QDCGRP y VRDCGRP respecto a las isotermas de Langmuir y Freundlich, cuyos resultados se pueden apreciar en las figuras 19 a 22. Para los casos de QDCGRP y VRDCGRP se descartaron los datos obtenidos a 0,40 g, para el segundo también se descartó el dato obtenido a 0,30 g, por estar muy próximos al 100% de adsorción.

De acuerdo a la información proporcionada por los coeficientes de correlación lineal (R^2), ninguno de los modelos estudiados se ajusta a los proceso de adsorción de QDCGRP y VRDCGRP. Sin embargo, basados en los mismos antecedentes expuestos en la sección IV.3.3.1. se registran los parámetros calculados para ambas isotermas, así como el parámetro adimensional de equilibrio (R_L) para la isoterma de Langmuir, las cuales se resumen en la tabla 28.

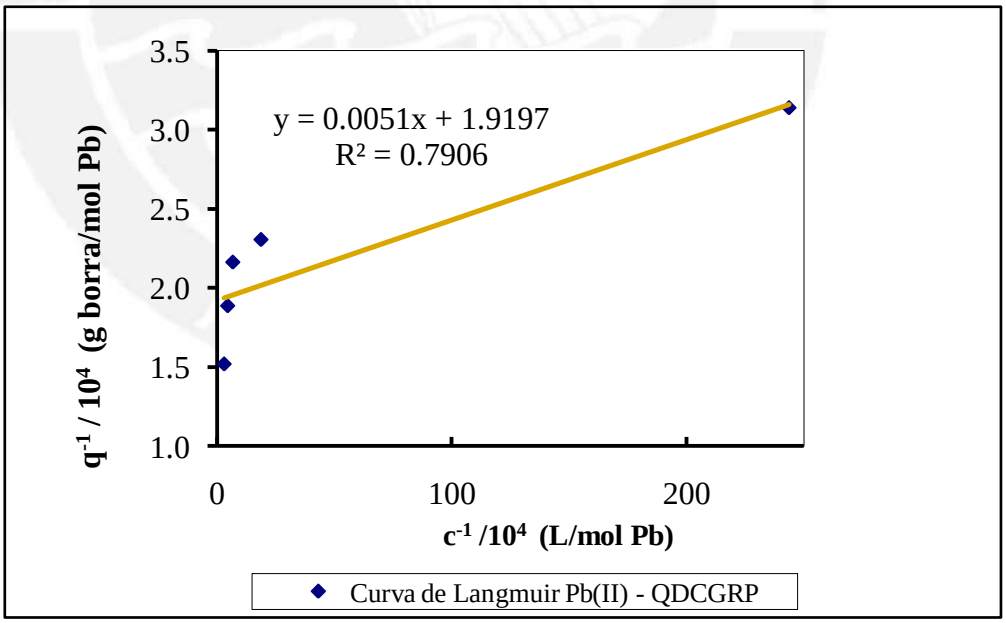

Figura 19: Isoterma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

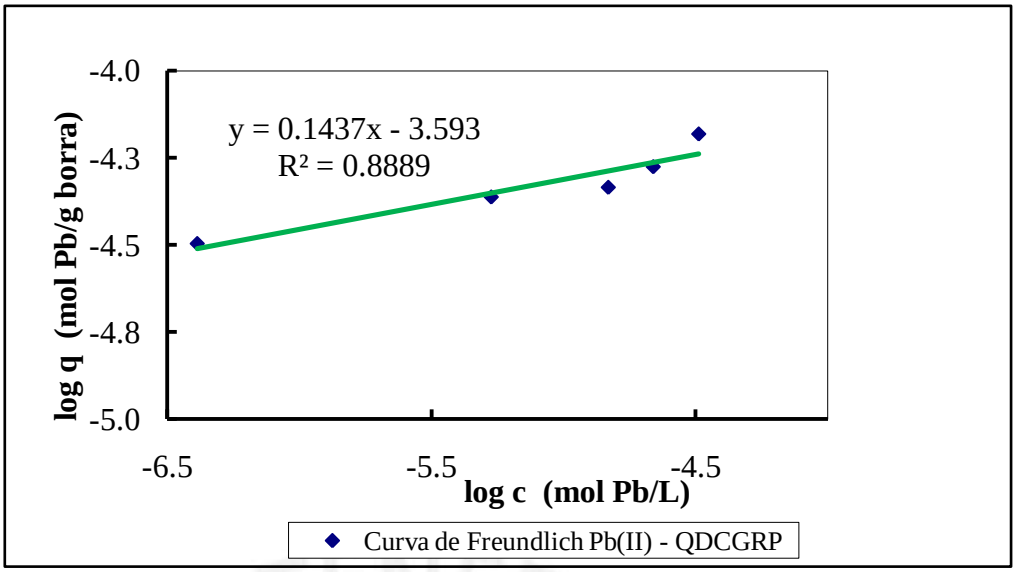

Figura 20: Isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café QDCGRP

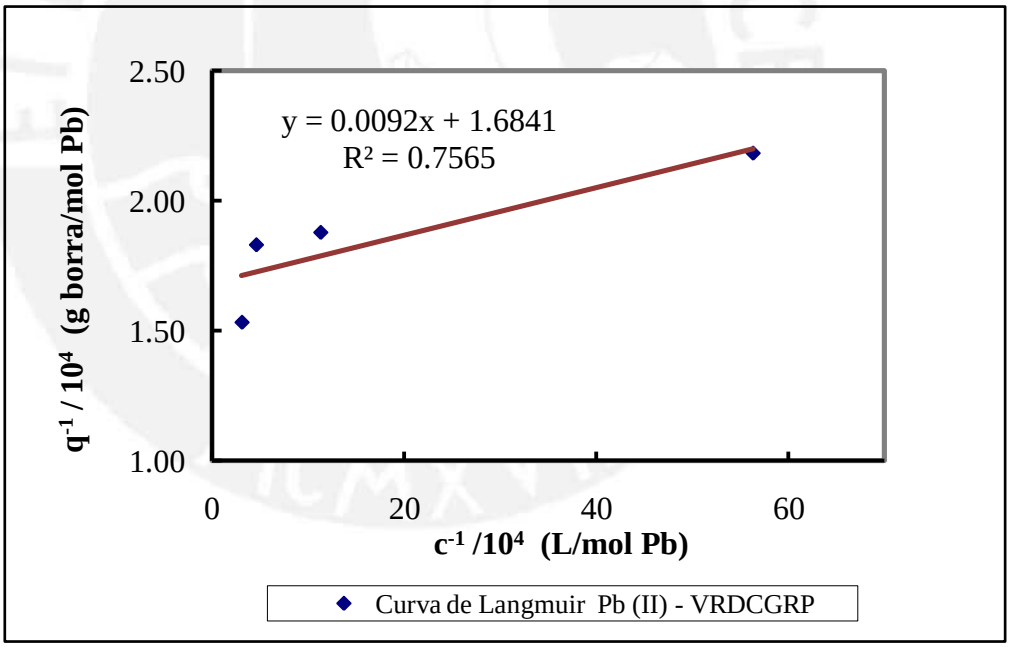

Figura 21: Isoterma de Langmuir en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

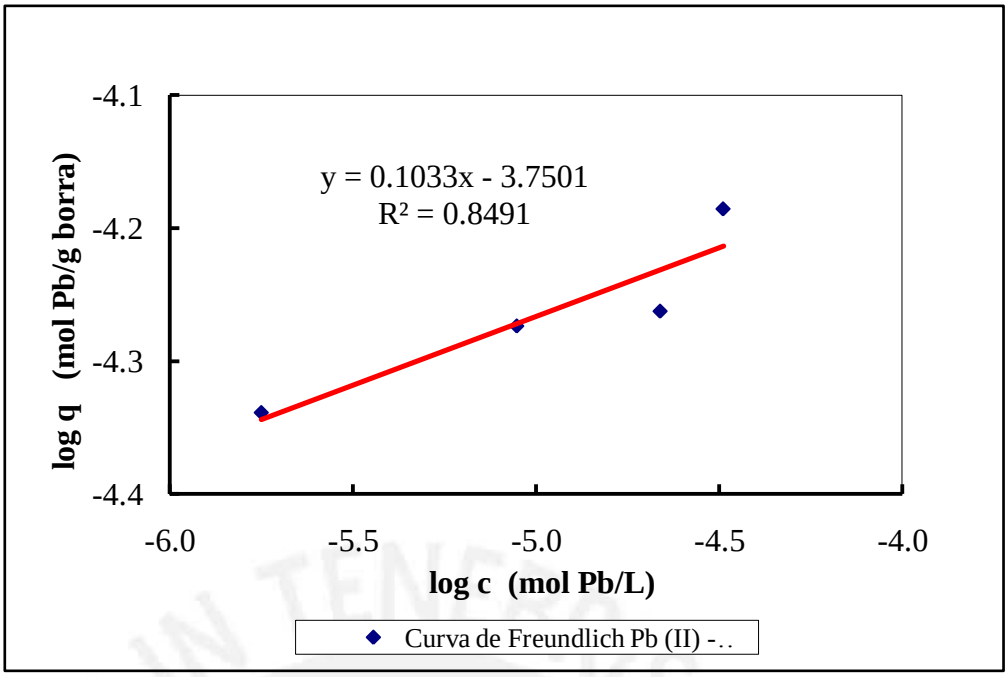

Figura 22: Isoterma de Freundlich en la adsorción de Pb(II) a pH 4,0 para la borra de café VRDCGRP

Tabla 28. Parámetros de adsorción de Pb(II) con las borras de café

Borra de café	Langmuir				Freundlich		
	K (L mg)	b (mg g^{-1})	R_L	R^2	k (mg g^{-1})	n	R^2
QDCGRP	18,17	10,79	0,006	0,7906	52,89	6,96	0,8889
VRDCGRP	8,83	12,30	0,011	0,7565	36,84	9,68	0,8491

Al comparar los valores de la tabla 28 y la tabla 1, se puede proponer que el mecanismo de adsorción del Pb(II) mediante las borras de café QDCGRP y VRDCGRP tienden a aproximarse al modelo de Freundlich. Si bien los coeficientes de correlación lineal solo llegan a valores cercanos al 0,89, los valores del parámetro n cumplen con encontrarse dentro del rango de 1 a 10 y porque presenta un valor del parámetro k de 36,84 mg/g, valor mucho menor que el obtenido por Minamisawa *et al.* [3]. Esto indicaría una menor capacidad de adsorción, pero debemos recordar que solo estamos haciendo una aproximación en este caso.

.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

En el caso de la borra de café QDCGRP, el valor del parámetro k es de 52,89 mg/g comparado con el valor de 1 543,64 mg/g registrado para la borra de café investigada por Minamisawa *et al.* [3], esto debería interpretarse como de menor capacidad de adsorción hacia el Pb(II), no obstante se debe precisar que en este caso se está efectuando solo una aproximación, debido a que el ajuste no es óptimo.

Es importante considerar que el radio iónico hidratado del Cd(II) es de 275 pm y el radio iónico hidratado del Pb(II) es de 261 pm [38]. Por tanto, si bien el Pb es ligeramente más pequeño, al mismo tiempo es bastante más denso y esta diferencia también podría influir en el mecanismo de adsorción del Pb(II) por parte de la borra de café.

En consecuencia, interpretando los resultados obtenidos para la adsorción de Pb(II) mediante las borras de café QDCGRP y VRDCGRP se considera que su ajuste se aproxima a la isoterma de Freundlich. Este material adsorbente debe probablemente presentar características de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad, que aunados a la mayor densidad del Pb(II) hidratado conducen a un mecanismo de adsorción diferente a los resultantes para la adsorción del cadmio.

Finalmente, de acuerdo a la información establecida en la tabla 27 queda establecida una capacidad máxima de adsorción de 68,3 mg de Pb(II) por gramo de borra de café QDCGRP y de 67,6 mg de Pb(II) por gramo de borra de café VRDCGRP de acuerdo a los ensayos efectuados con diferentes masas de borra de café. Por tanto la borra de café de VR tostado oscuro y molido medio y la borra de café de Q tostado oscuro y molido medio presentan una capacidad de adsorción equivalente.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

V. CONCLUSIONES

Se ha determinado que el pH óptimo para la adsorción de Cd(II) y Pb(II), por separado, en soluciones acuosas de concentración máxima 10 ppm es 6,5 y 4,0 respectivamente, entre 18 y 26 ºC, cuando se emplea borra de café como adsorbente.

El pH óptimo para los ocho tipos de borra de café proveniente del café verde obtenido de la especie *Coffea arabica* de origen peruano es independiente del lugar de su cultivo, de la temperatura de tostación, del proceso de molido previo a la obtención de la bebida de consumo doméstico *café* y del tratamiento efectuado en la presente investigación a los desechos sólidos de café generados en la etapa anterior.

El tiempo de residencia óptimo es 10 horas a pH 6,5 para la adsorción de Cd(II) en soluciones acuosas (concentración máxima de 10 ppm), entre 19 y 21 ºC, con la borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco.

El tiempo de residencia óptimo es 2 horas a pH 4,0, entre 24 y 26 ºC, para la adsorción de Pb(II) en soluciones acuosas (concentración máxima de 10 ppm) con la borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco.

La adsorción del Cd(II) con borra de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenido de la especie *Coffea arabica* se ajusta al modelo isotérmico de Freundlich para el café de Villa Rica/Pasco y al modelo isotérmico de Langmuir para el café de Quillabamba/Cusco. Sin embargo, la adsorción del Pb(II) con borras de café del tipo tostado oscuro y molido medio obtenidos de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco o Villa Rica/Pasco solo se aproximan al modelo isotérmico de Freundlich. La borra de café presenta indicios de heterogeneidad y sitios de anclaje de variada afinidad que refuerzan el acercamiento al modelo isotérmico de Freundlich.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Entre 20 y 21% en peso de las borras de café del tipo molido medio está constituido por partículas con tamaño inferior a 0,42 mm, a diferencia de las del tipo molido fino que tienen entre 36 y 46%. De acuerdo a la información bibliográfica, el café tostado y molido tiene la particularidad de que la porosidad cerrada aumenta en las partículas con un tamaño inferior a 0,4 mm durante su proceso de humectación. Consecuentemente, esta podría ser la razón que explique la mayor adsorción de las borras del tipo molido medio.

La borra de café obtenida de la especie *Coffea arabica* de Villa Rica/Pasco es un 27% más eficiente en la adsorción de Cd que la de Quillabamba/Cusco, en el tipo tostado oscuro y molido medio, con adsorción máxima de 43,3 y 33,9 mg de Cd por gramo de borra de café, respectivamente.

Las borras de café del tipo tostado oscuro y molido medio, obtenidos de la especie *Coffea arabica* de Quillabamba/Cusco y Villa Rica/Pasco presentan una adsorción máxima de 68,3 y 67,6 mg de Pb por gramo de este material, respectivamente. Ambas con una eficiencia comparable.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

VI. RECOMENDACIONES

Cada paso del procedimiento comercial aplicado por las empresas comercializadoras de la bebida tradicionalmente denominada *café* fue respetado en la obtención de la borra de café con la que se trabajó en esta tesis. Es recomendable mantener este criterio para que las investigaciones tengan una mejor aproximación a lo que sucede en la industria.

Es recomendable continuar los estudios sobre las aplicaciones de la borra de café como descontaminante de metales pesados en soluciones acuosas haciendo pruebas con otros iones metálicos y con varios iones presentes simultáneamente en la solución para establecer la posible selectividad del adsorbente.

Sería importante investigar la influencia en la adsorción de metales divalentes en solución acuosa con borra de café del tipo tostado y molido con partículas de tamaños inferiores a 0,4 mm y superiores a 1,1 mm en relación a su variación de porosidad cerrada.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

VII. BIBLIOGRAFÍA

[1] Oyarzun, M. J. (2003). Minería y contaminación del agua: ¿Cuándo es necesario preocuparse? Dpto. de Minas y CEAZA, Universidad de La Serena, Chile. Recuperado en Noviembre del 2007 de: http://www.ucm.es /info/crismine/Aguas_contaminacion_Chile/Contaminacion_aguas_Chile.htm.

[2] Djati, U. H.; Hunter, K. A. (2006). Adsorption of divalent copper, zinc, cadmium and lead ions from aqueous solution by waste tea and coffee adsorbents *Environmental Technology*. 27, 25-32.

[3] Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N. (2004). Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials *J. Agric. Food Chem.* 52, 5606-5611.

[4] Wen, X.; Enokizo, A.; Hattori, H.; Kobayashi, S.; Murata, M.; Homma, S. (2005). Effect of roasting on properties of the zinc-chelating substance in coffee brews. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2684-2689.

[5] Juan Luis Vier. Finca Mountain Villa Rica. Información suministrada por esta empresa cafetalera en enero del 2008.

[6] Lyman, D. J.; Benck, R.; Dell, S.; Merle, S.; Murray-Wijelath, J. (2003). FTIR-ATR Analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions *J. Agric. Food Chem.* 51, 3268-3272.

[7] Minamisawa, M.; Yoshida, S.; Takai, N. (2004). Determination of biologically active substances in roasted coffees using a diode-array HPLC system. *Analytical Science.* 20, 325-328.

[8] INRENA (2007). Mapas del Perú Ambiental. Biblioteca del Instituto Nacional de Recursos Naturales del Perú. Recuperado el 25/11/2007 de: http://www.inrena.gob.pe/biblioteca/biblio_peru_ambiental.htm.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Al 10/10/2009 esta información ha sido trasladada a la dirección http://www.minag.gob.pe/images/minag/rrnn_mapa6suelos.jpg

[9] Ministerio de Agricultura del Perú (2007). Portal Agrario - Café. Recuperado el 08/10/2007 de: http://www.minag.gob.pe/cafe.shtml.
Al 10/10/2009 esta información ha sido trasladada a la dirección: http://www.minag.gob.pe/cultivos-de-importancia-nacional/cafe.html

[10] Kuyucak, N.; Chávez, J.; Del Castillo, J. R.; Ruiz, J. (2001). Technical feasibility studies and uses of treated AMD at Kingsmill Tunnel, Peru "Emphasis on Supplement for Drinking Water Supply". Golder Associates. Recuperado de Conference of Mining and the Environment – Sudbury 2003 el 07/10/2007 de:
http://www.techtransfer.osmre.gov/nttmainsite/Library/proceed/sudbury2003/sudbury03/85.pdf

[11] Bostick, B. C.; Landis, J. D.; Gehrke, G. E. (2005). Seasonal mineralogical transformations influence heavy metals release from mine-impacted Coeur d'Alene River (ID) wetlands. Recuperado de Goldschmidt Conference Abstracts 2005 el 07/10/2007 de:
http://www.the-conference.com/conferences/2005/gold2005/web_pdfs/S82.pdf

[12] Ministerio de Agricultura del Perú (2009). Portal Agrario – Estadística Agraria Mensual 2006, 2007 y 2008. Recuperado el 28/09/2009 de: http://www.portalagrario.gob.pe/boletines/estadistica-agraria-mensual/2.html

[13] Hurlbut, C. S. (1974). Manual de mineralogía de Dana. 2da. Ed. Barcelona: Editorial Reverté, pp. 621-635.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

[14] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2008). Toxicological profile for cadmium. Recuperado en Enero del 2009 de: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.html.

[15] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2007). Toxicological profile for lead. Recuperado en Enero del 2009 de: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html.

[16] Decreto Supremo Nº 002-2008-MINAM (2008). Aprueban los estándares nacionales de calidad ambiental del agua**.** Lima: Normas Legales del Diario El Peruano del 31 de julio del 2008.

[17] Organización Mundial de la Salud (2006). Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. 1: Recomendaciones. Génova: Tercera edición. Recuperado el 27 de julio del 2009 de: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/es/index.html.

[18] Blackburn, T. R. (1969). Equilibrium a chemistry of solutions. 1ra. Ed. Nueva York: Holt, Reinehart and Winston, Inc. pp. 71-80.

[19] Baghel, S. C.; Choudhary, K. K.; Gaur, J. N. (1977). Lead(II) butanediate-pentanedioate mixed complexes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 50, 1486-1488.

[20] Office on Air and Radiation. (1999). Understanding variation in partition coefficient, K_d, values Volume II: Review of geochemistry and available K_d values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, thorium, tritium (^3H), and uranium. Environmental Protection Agency. USA: EPA 402-R-99-004B

[21] Puigdomenech I. (2004) HYDRA: Hydrochemical equilibrium-constant database. Royal Institute of Technology. Estocolmo: Inorganic Chemistry

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

Software versión 18Feb2004. Recuperado en noviembre del 2007 de: http://www.kemi.kth.se/medusa/

[22] IUPAC (1997). IUPAC compendium of chemical terminology "Gold Book". Oxford: 2da. Edición. Recuperado en febrero del 2009 de: http://old.iupac.org/publications/compendium/A.html.

[23] Dabrowski, A.; Tertykh, V. A. (1996). Adsorption on new and modified inorganic sorbents. 1ra. Ed. Ámsterdam: Elsevier Science B.V. pp. 649-650.

[24] Cassidy, H. G. (1965). Adsorption and chromatography. 4ta Edición. Nueva York: Interscience Publishers. pp. 24-28, 68-72.

[25] Kavitha, D.; Namasivayam C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology.*, 98, 14-21.

[26] Liu, Y.; Xu, H.; Tay J-H. (2005). Derivation of a general adsorption isotherm model. *Journal of Environmental Engineering*. 131, 1466-1468.

[27] Lewinsky, A. A. (2006). Hazardous materials and wastewater: treatment, remove and analysis. 1ra Edición. New York: Nova Science Publishers, Inc. pp. 92-93, 114-117.

[28] IUSS Working Group WRB. (2007). World reference base for soil resources 2006, first update 2007. World soil resources reports 103. Roma. 2da. Edición. Recuperado el 25 de noviembre del 2007 de: http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/doc/wrb2007_corr.pdf

[29] García Navarro, Arturo. (2004). Base mundial de referencia para los recursos edáficos. Área de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. Recuperado el 12 de octubre del 2009 de: http://www.unex.es/edafo/FAOInicio.htm

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

[30] Sheng, P. X.; Ting, Y-P.; Chen, J. P. (2007). Biosorption of heavy metal ions (Pb, Cu, and Cd) from aqueous solutions by the marine alga *Sargassum sp.* in single- and multiple-metal systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2438-2444.

[31] Bereket, G.; Aroguz, A. Z.; Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 187, 338-343.

[32] Naseem, R.; Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.* 35, 3982-3986.

[33] Perrone, D.; Donangelo M. C.; Farah A. (2008). Fast simultaneous analysis of caffeine, trigonelline, nicotinic acid and sucrose in coffee by liquid chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry.* 110, 1030-1035.

[34] Mateus, M. L.; Rouvet, M.; Gumy, J. C.; Liardon, R. (2007). Interactions of water with roasted and ground coffee in the wetting process investigated by a combination of physical determinations. *J. Agric. Food Chem.* 55, 2979-2984.

[35] Yen, W. J.; Wan, B. S.; Chang, L. W.; Duh, P. D. (2005). Antioxidant properties of roasted coffee residues. *J. Agric. Food Chem.* 53, 2658-2663.

[36] Bekedam, E. K.; De Laat, M. P.; Schols, H. A.; Van Boekel, M. A.; Smit, G. (2007). Arabinogalactan proteins are incorporated in negatively charged coffee brew melanoidins. *J. Agric. Food Chem.* 55, 761-768.

[37] Basha, S.; Jha, B. (2008). Estimation of isotherm parameters for biosorption of Cd(II) and Pb(II) onto Brown Seaweed, *Lobophora variegata. J. Chem. Eng. Data.* 53, 449-455.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

[38] Benhima, H.; Chiban, M.; Sinan, F.; Seta, P.; Persin, M. (2008). Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by adsorption onto micro-particles of dry plants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 61, *1*, 10-16.

[39] Wen, X.; Takenaka, M.; Murata, M.; Homma, S. (2004). Antioxidative activity of a zinc-chelating substance in coffee. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 68, 11, 2313-2318.

[40] Minamisawa, H.; Iwanami, H.; Arai, N.; Okutani, T. (1999). Adsorption behavior of cobalt(II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* 378, 279-285.

[41] Redgwell, R.; Fischer, M. (2006). Coffee carbohydrates. *Braz. J. Plant Physiol.* 18, 165-174.

[42] Farah, A.; Donangelo, C. M. (2006). Phenolic compounds in coffee. *Braz. J. Plant Physiol.* 18, 23-36.

[43] INDECOPI (2001) Norma Técnica Peruana NTP-ISO 11294:2001. Café tostado molido. Determinación del contenido de humedad. Método de determinación de pérdida de masa a 103 ºC. Método de rutina. Aprobación publicada en la separata de Normas Legales del diario oficial El Peruano el 04/01/2002, pp. 215087-215088.

[44] DGN (2000) Norma Mexicana NMX-F-013-SCFI-2000. Café puro tostado, en grano o molido, sin descafeinar o descafeinado – Especificaciones y métodos de prueba. Aprobación publicada en la separata de Normas Mexicanas del diario oficial de la Federación de los Estados Unidos Mexicanos el 18/08/2000, pp. 1-38.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis

[45] Schenker, S. (2000). Investigations on the hot air roasting of coffee beans. Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Técnicas del Swiss Federal Institute of Technology Zurich. pp. 66-69.

[46] Oliveira, A.; Cruz, P.; Eberlin, M.; Cabral, F. (2005). Brazilian roasted coffee oil obtained by mechanical expelling: compositional analysis by GC-MS. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* 25, 677-682.

Tesis publicada con autorización del autor
No olvide citar esta tesis