



Adsorción de plomo y cadmio en sistema continuo de lecho fijo sobre residuos de cacao

Adsorption of lead and cadmium in continuous of fixed bed on cocoa waste

Adsorção de chumbo e cádmio no sistema de leito fixo contínua relativa aos resíduos de cacau

José Lara¹; Candelaria Tejada^{2*}; Ángel Villabona²; Alfonso Arrieta², Clemente Granados Conde²

¹Estudiante de Maestría en Ingeniería Química. Universidad del Valle Colombia.
Calle 13 #100-00, Cali, Valle del Cauca

²Docente Universidad de Cartagena de la Facultad de Ingeniería. Cartagena -Colombia.
Avenida del Consulado #Calle 30 No. 48 – 152

*ctejadat@unicartagena.edu.co

Fecha Recepción: 24 de agosto de 2016
Fecha Aceptación: 3 de octubre de 2016

Resumen

Se evaluó el desempeño de la cáscara de cacao como material residual adsorbente de metales pesados (Plomo y Cadmio) en solución acuosa sintética, mediante un sistema continuo de lecho fijo. El trabajo experimental consistió en determinar el efecto de la altura del lecho en la remoción de estos contaminantes, manteniendo constantes parámetros como el pH, velocidad de flujo y concentración inicial de los metales. Las pruebas de adsorción presentaron una remoción de 91,32 y 87,80% respectivamente para Pb y Cd después de transcurridos 4,5 h. La medición de las concentraciones en solución acuosa de los iones metálicos se hizo por adsorción atómica. Se evaluó el ajuste de los modelos matemáticos de Thomas, Dosis-Respuesta, Adams-Bohart y BDST (Bed-Depth Service Time analysis), para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros cinéticos correspondientes. Para los modelos de Thomas y de Dosis-Respuesta, se observó que los valores de la capacidad inicial de adsorción, q_0 , disminuyeron al aumentar la altura del lecho, esto pudo deberse a una transferencia de masa más lenta, concentración más baja y aumento de la capacidad de adsorción, mientras que los modelos de Adams-Bohart y BDST, la capacidad de adsorción volumétrica, N_0 , decrece al aumentar el bioadsorbente en la columna. Los resultados presentados en este estudio indican que los residuos de cacao pueden ser usados para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales satisfactoriamente.

Palabras clave: *modelos matemáticos, curva de ruptura, bioadsorbente, mazorca de cacao.*

Abstract

The performance of the cocoa pod as adsorbent residual material heavy metals (Lead and Cadmium) in synthetic aqueous solution using a continuous fixed bed system was evaluated. The experimental work was to determine the effect of bed height on the removal of these contaminants, keeping constant parameters such as pH, flow rate and initial concentration of metals. Adsorption tests showed a 91.32 and 87.80% removal, respectively, for Pb and Cd elapsed after 4.5h. Measuring concentrations in aqueous solution of metal ions was made by atomic adsorption. The adjustment of mathematical models evaluated Thomas, Dose-Response, Adams-Bohart and BDST (Bed-Depth Service Time analysis) was evaluated, to predict the dynamic behavior of the column and obtain the corresponding kinetic parameters. For models Thomas and dose response was observed that the values of the initial adsorption capacity, q_0 ,

decreased with increasing bed height, this may be due to a transfer slower mass, lower concentration and increased adsorption capacity, while models Adams-Bohart and BDST, volumetric adsorption capacity, N_0 , decreases with increasing column bioadsorbent. The results presented in this study indicate that cocoa waste can be used for the removal of heavy metals in waste water with satisfactory results.

Keywords: *mathematical models, breakthrough curve, bioadsorbent, cocoa cob.*

Resumo

O desempenho de shell de cacau como adsorvente material de metais residuais pesados (Chumbo e Cádmi) em solução aquosa sintética por um sistema de cama contínua fixo. El trabalho experimental foi determinar o efeito da altura do leito sobre a remoção foi avaliada destes contaminantes, mantendo constantes os parâmetros tais como pH, taxa de fluxo e a concentração inicial de metais. Testes adsorcion presentaron una remoción de 91,32 e 87,80%, respectivamente, para Pb e Cd decorrido após 4,5h. As concentrações de medição em solução aquosa de iões metálicos foi feita por adsorção atômica. O ajuste de modelos matemáticos de Thomas, Dose-Resposta, Adams-Bohart e BDST foi avaliada para prever o comportamento dinâmico da coluna e obter os parâmetros cinéticos correspondentes. Para modelos Thomas e de dose resposta foi observado que os valores da capacidade de adsorção inicial, q_0 , disminuyeron al aumentar la altura del leito, isto puede ser debido a una transferencia de masa más lenta, a una concentración más baja y capacidad de adsorcion. Mientras que los modelos de Adams-Bohart y BDST (análise de Tempo de Serviço B-Depht), capacidad de adsorcion volumétrica, N_0 , disminui con el aumento de la altura de la columna. Os resultados apresentados neste estudo indicam que os resíduos de cacau pode ser utilizado para a remoção de metais pesados nas águas residuais de forma satisfatória.

Palabras-chave: *modelos matemáticos, curva de avanço, adsorventes, cacau pod.*

Introducción

La contaminación de las fuentes hídricas debido al incremento de los contaminantes tóxicos provenientes de los efluentes generados por las actividades antropogénicas es uno de los mayores problemas ambientales que enfrenta el hombre actualmente. Algunos de los residuos más peligrosos son los metales pesados como el Níquel, Cromo, Cadmio, Mercurio, entre otros, los cuales aunque se presenten en bajas concentraciones tienen un gran impacto sobre la vida acuática y la salud humana, puesto que causan problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, hipertensión, alteración del material genético, cáncer, alteraciones neurológicas e incluso la muerte [1].

Se han implementado métodos convencionales para remover metales pesados de las aguas industriales, algunos son: precipitación, tratamiento electroquímico, separación por membrana, evaporación y coagulación, entre otros. Sin embargo, al poseer altos costos, alta producción de lodos y remoción incompleta resultan inefectivos y desfavorables. Por tal razón, se han experimentado nuevas tecnologías sostenibles para la remoción de

metales, de manera que reemplacen los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales por medio del uso de residuos agrícolas como bioadsorbentes de bajo costo, eficientes y reutilizables [2,3].

Con el fin de reducir los costos operativos y mejorar los tiempos de operación del proceso de tratamiento, muchos estudios se han llevado a cabo mediante el uso de residuos de origen natural con disponibilidad abundante, algunos de estos son: conchas de mar, conchas de cangrejo, cáscaras de huevo, semillas y cáscaras de frutas, cáscaras de palma, de arroz y zeolitas [4]. La bioadsorción es una técnica que involucra el uso de biomasa o sustrato natural para la adsorción de metales, algunos de éstos son despojos agrícolas, microorganismos, caseína, entre otros, cuya capacidad depende en gran medida de la naturaleza de la biomasa utilizada. Esta técnica de separación ha sido estudiada en las últimas décadas como una alternativa promisoría para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados, al lograr remover altos porcentajes de iones metálicos y poseer bajos costos [5].

Diversos materiales han sido utilizados para remover Níquel, Cromo VI y III, Cobre y Mercurio, tales como hojas de olivo, cáscara de almendras y

naranja, residuos de zanahoria y cortezas de pino [6]. La cáscara de cacao ha sido validada como un buen bioadsorbente para la eliminación de Pb (II) y Cu (II) en soluciones acuosas utilizando cinco diferentes tamaños de partículas (75, 300, 600, 850 y 1200 micras) y de 60 mg/L de soluciones sintéticas que contienen los iones metálicos, obteniéndose que el tamaño de partícula más pequeño (75 micras) logra la adsorción más alta del 89,5-91% y el 97,3-98,5% para los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente [7].

Actualmente, una gran variedad de modelos matemáticos han sido usados para describir y predecir las curvas de ruptura de una columna de adsorción en sistemas de fase líquida y gaseosa [19]. Valencia y Castellar predijeron las curvas de ruptura para la adsorción de Pb (II) en disolución acuosa sobre carbón activado, empleando los modelos BDST y Clark [8]. De igual forma otros autores han desarrollado investigaciones en el modelado y eliminación de fármacos como etanol sobre carbón activado granular, desarrollado para los modelos de Yoon-Nelson, Thomas y BDST [9]. Algunos autores emplean estos modelos para simular y describir el comportamiento del sistema de lecho fijo en sistemas continuos, tal es el caso del uso de cascarilla de arroz para la remoción del colorante catiónico azul de metileno, describiendo el sistema por medio de los modelos de Adams-Bohart, Thomas y BDST para predecir las curvas de ruptura y establecer los parámetros característicos del proceso [10]. Otros investigadores han estudiado la capacidad de adsorción de carbón activado comercial en la remoción del colorante reactivo Blue 39 en disolución acuosa, para determinar cómo inciden las variables de operación (tiempo de servicio de la columna, altura del lecho, capacidad de remoción y flujo volumétrico) en el proceso de bioadsorción [11].

En este trabajo, se analiza el proceso de bioadsorción de plomo y cadmio empleando los modelos de Thomas, Dosis-Respuesta, Adams-Bohart y BDST para predecir el comportamiento dinámico de la columna y obtener los parámetros cinéticos correspondientes; evaluando la cáscara de cacao como bioadsorbente de Pb y Cd en sistema continuo usando una columna de relleno; con una concentración de inicial de 100mg/L de los dos metales y un caudal de alimentación de $Q=6\text{mL}/\text{min}$; evaluando el desempeño de la columna de adsorción para una altura: $L=7,5\text{cm}$ y $L=4\text{cm}$.

Metodología

Materiales y equipos. Para la realización de esta investigación se usaron los siguientes equipos: incubadora tipo Shaking incubator IN-666, tamizadora tipo Shaker, molino de cuchillas, medidor de pH/iones, balanza analítica de precisión, 0,001g, Horno modelo IFA-54-8 Marca Escode (400-600°C). Para preparar el agua sintética, 0,8g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y 0,8g de CdSO_4 se disolvieron en 8L de agua desionizada, respectivamente, obteniendo una concentración de 100ppm, valor utilizado por algunos investigadores para estudios similares a escala de laboratorio [32]. Además de agua destilada, se utilizó hidróxido de sodio y ácido clorhídrico para ajuste de pH y preparación de las biomásas residuales modificadas. Las muestras fueron analizadas utilizando un cromatógrafo de gases tipo Agilent 7890A acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5975C, equipado con una columna capilar HP-5MS, con dimensiones de 30m de longitud, 0,25 μm de diámetro Interno (DI) y 0,25 μm de espesor de película de análisis.

Preparación del bioadsorbente. El material residual de la mazorca de cacao se obtuvo de las fincas cacaoteras ubicadas en los departamentos de Bolívar y Sucre en Colombia. Estos desechos fueron lavados con abundante agua destilada, con el fin de eliminar taninos, resinas de azúcares reductoras y demás impurezas, las cuales puedan intervenir en el proceso de adsorción. A continuación fue secada en un horno a 90°C durante 24h, luego se hizo una reducción de tamaño en un molino de cuchillas durante 20min. La clasificación se llevó a cabo en una tamizadora tipo Shaker.

El tamaño seleccionado en los ensayos de adsorción en sistema continuo fue de 0,5mm [12]. El análisis elemental permitió identificar los elementos y compuestos, para los grupos funcionales responsables de la adsorción de los iones metálicos.

Efecto del pH en la solución. El valor del pH de la solución es un factor importante en el proceso de adsorción dado que determina la protonación o desprotonación de los grupos funcionales presentes en el adsorbente. En solución, el Cd y el Pb pueden existir en forma de cationes, lo cual permite que a pH 6, puedan adsorberse en los sitios activos del bioadsorbente con carga negativa. El

pH de la solución permite una favorable adsorción del ión metálico en el adsorbente, ya que a bajo pH puede ocurrir la competencia, por parte de los iones H^+ por los sitios activos en el adsorbente, mientras que a pH altos, puede ocurrir la precipitación de los iones metálicos debido a la formación de hidróxidos metálicos, esto modifica su capacidad de adsorción. Por lo expuesto anteriormente, en esta investigación se realizó la experimentación a un valor fijo de pH de 6, para la remoción de Cd y Pb, tal como lo recomienda la literatura [13].

Ensayos de sistema continuo. Los ensayos de adsorción en sistema continuo se llevaron a cabo en un equipo que consta de cuatro lechos en paralelo, con diámetro de 3,5cm y altura de 18,5cm, dispone de 11 válvulas para controlar el flujo, una bomba de distribución de alimentación

de las soluciones metálicas a 100ppm y pH 6, (soluciones acuosa de 8L), con una velocidad de flujo de 3,6L/h a cada lecho, variando la altura del lecho de 7,14 a 10,25cm. Se mantuvo constante la densidad del lecho, en condiciones de temperatura y presión de 30°C y 1bar, respectivamente. El sistema dispone de un control de flujo manual. Se tomó la primera muestra a los 10min de hacer funcionar el sistema, la segunda a los 20min y las siguientes cada media hora hasta completar el tiempo de saturación de la biomasa, las muestras tomadas se analizaron en el equipo de absorción atómica. En la Figura 1 se observa un esquema del montaje experimental empleado.

Todas las pruebas fueron realizadas por duplicado para la confiabilidad de los resultados, calculándose el promedio entre los datos obtenidos y con esto el porcentaje de remoción del metal.

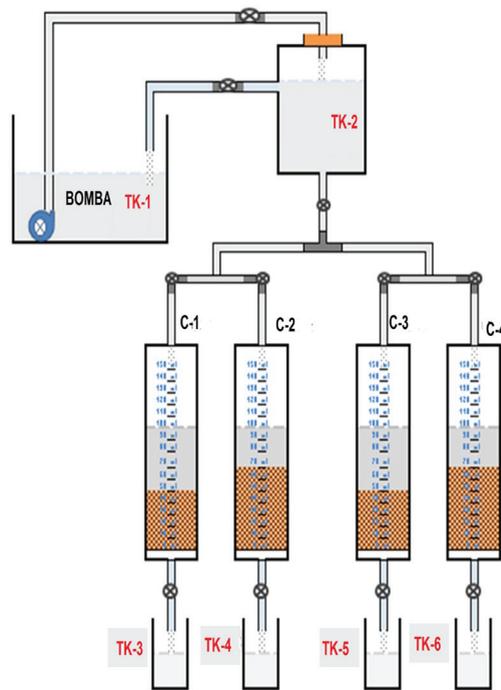


Figura 1. Esquema adsorción de sistema continuo.

Modelos de adsorción en sistemas continuos. Un gran número de modelos con diferentes grados de complejidad se han desarrollado para investigar el mecanismo de bioadsorción de metales. Algunos de estos modelos permiten describir la dinámica de la tasa de adsorción de soluto, así como el tiempo de morada de adsorción de adsorbato en la interfase solución sólida. La cercanía entre los datos experimentales

y los calculados con el modelo se evalúa por los coeficientes de correlación (R^2 valores cercanos o igual a 1, indica que el modelo describe con éxito el proceso) [14]. Los modelos de Yoon-Nelson desarrollado en 1984, Thomas en 1948, y el modelo Bohart-Adams propuesto por Bohart y Adams en 1920, se aplican con frecuencia para modelar las curvas de ruptura para la adsorción de iones metálicos [15]. Los modelos

de adsorción en lecho continuo que se abordaron en el presente estudio fueron:

Modelo del tiempo de servicio del lecho (Bed-Dept Service Time) "BDST". El modelo BDST fue derivado de la ecuación descrita por Adams-Bohart, pero fue modificada por Hutchins. Este es uno de los modelos más ampliamente usados que describe la adsorción de metales pesados usando columnas de lecho empacado. Se basa en medir físicamente la capacidad del lecho a diferentes valores de avance, ignora la resistencia a la transferencia de masa intrapartícula y la resistencia externa de película dado que el adsorbato se adsorbe directamente en la superficie del bioadsorbente. El modelo se puede utilizar para estimar la profundidad del lecho requerida para un tiempo dado. Se representa por la Ecuación 1:

$$\frac{C_0}{C} = \frac{1}{1 + \exp\left[K_{BDST}C_0\left(\frac{N_0L}{vC_0}\right) - t\right]} \quad (1)$$

Donde N_0 es la capacidad de bioadsorción del lecho (mg/L), v es la velocidad lineal del flujo de la solución metálica a través del lecho (cm/min), K_{BDST} es la constante de la velocidad de adsorción que describe la transferencia de masa de la fase líquida a la fase sólida (L/mgmin), L es la altura del lecho (cm), C_0 es la concentración inicial de soluto (µg/L), C la concentración deseada de soluto (µg/L), t es tiempo de residencia de la disolución en la comuna [16].

Modelo de Thomas (Th). El modelo de Thomas es de tipo dinámico y sigue la cinética de adsorción de Langmuir.

En este se considera que la dispersión axial es despreciable en el lecho, ya que la fuerza impulsora obedece a una cinética de segundo orden con reacción reversible dada por la Ecuación 2 [17]:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{k_{Th}}{Q}(q_0X - C_0V)\right]} \quad (2)$$

Donde K_{th} , es la constante de Thomas (mL/min⁻¹mg⁻¹); q_0 , es la concentración máxima de soluto en la fase sólida (mg/g); X , es la cantidad de adsorbente en la columna (g), Q es la velocidad de flujo (mL/min) y V (L) es el volumen del efluente en el tiempo de operación [18].

Modelo de Adams –Bohart (AB). El modelo de Adams-Bohart es usado solo para la descripción inicial de la curva de ruptura por encima del punto de ruptura o de los puntos de saturación; solo describe entre 10-50% del comportamiento. Éste asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la capacidad de adsorción y a la concentración de la especie adsorbida. Este modelo se describe según la Ecuación 3:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{AB}C_0t)}{\exp\left(\frac{K_{AB}N_0L}{v}\right) - 1 + \exp(K_{AB}C_0t)} \quad (3)$$

Donde K_{AB} es la constante cinética de AB en (L/mg.min), N_0 es la capacidad máxima de adsorción volumétrica en mg/L y v es la velocidad lineal de flujo en (cm/min), L es la profundidad del lecho de la columna en cm, C_0 es la concentración interna mg/L, C_t es la concentración del efluente y t es tiempo de residencia de la disolución en la comuna [19].

Modelo de Dosis-Respuesta (DR). Este modelo ha sido comúnmente usado en farmacología para describir diferentes tipos de procesos, está siendo actualmente aplicado para describir bioadsorción en columnas. El modelo DR puede ser representado por la Ecuación 4:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0Qt}{q_0X}\right)^a} \quad (4)$$

Donde a es la constante del modelo, q_0 , concentración máxima de soluto en la fase sólida (mg/g), X , es la cantidad de adsorbente en la columna (g) y Q es la velocidad de flujo (mL/min) [20, 21].

Modelo de Yoon-Nelson (YN). Este modelo relaciona al igual que el modelo de Thomas, el parámetro adimensional C/C_0 con el tiempo de operación mediante dos parámetros K_{YN} y τ correspondiente a la constante cinética y al tiempo para retener el 50% del sorbato inicial respectivamente. La Ecuación 5 representa este modelo:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})} \quad (5)$$

Donde K_{YN} es la constante de proporcionalidad de Yoon-Nelson en min^{-1} , τ es el tiempo requerido para retener el 50% del adsorbato inicial [22, 23]. Estos modelos relacionan las variables fundamentales de diseño de una columna de adsorción, como concentración, tiempo y longitud del lecho. Una vez obtenidos los parámetros de los modelos a través del método de Levenberg-Marquardt, se pueden utilizar para predecir el comportamiento del sistema con otros caudales y concentraciones iniciales sin necesidad de realizar ensayos adicionales.

Resultados y Discusión

Caracterización de la biomasa. La caracterización de la mazorca de cacao consistió en la determinación del análisis elemental de la biomasa mediante diversos métodos analíticos. Se encontró que el elemento en mayor porcentaje en la biomasa fue el Carbono con un 50,35% de composición, mientras que el contenido de Celulosa el porcentaje fue de 19,82% y Lignina 12,66 %. Los principales componentes de la cáscara de cacao son Pectina, Celulosa y Lignina. Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis elemental y contenido de Pectina, Lignina, Celulosa y hemicelulosa del desecho de la mazorca de cacao.

Parámetros	C. Cacao	Método analítico
Carbono, %	50,35	AOAC 949.14
Hidrogeno, %	5,08	AOAC 949.14
Nitrógeno, %	1,28	AOAC 984.13 KJELDAHL
Pectina, %	9,54	Digestión ácida-termogavimetría
Lignina, %	12,66	Fotocolorimetría
Celulosa, %	19,82	Digestión termogavimetría
Hemicelulosa, %	9,45	Digestión ácida-termogavimetría

Espectroscopía FTIR. Los espectros FTIR de las muestras de mazorca de cacao se registraron entre 4000 y 400cm^{-1} en un espectrofotómetro FTIR Shimadzu, modelo Affinity-1, serie A213749. Las Figuras 2 y 3, muestran los cambios en el espectro de la muestra antes y después del proceso de adsorción de los metales Pb y Cd, en el primero se puede observar una banda sólida y amplia, centrada en 3500cm^{-1} correspondiente a las vibraciones O-H debido al estiramiento de alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos en la Pectina, Celulosa, y Lignina. Por lo tanto, se estableció la presencia de hidroxilos “libre” en la superficie adsorbente tal como lo reporta Abdelwahab en 2015 [24]. Además, de un pico en 1500cm^{-1} asociado con el

contenido de hemicelulosa de la biomasa [25]. En las Tablas 2 y 3 se presentan las bandas del espectro FTIR para la biomasa tanto para el Pb como para el Cd; se nota la abundante presencia sobre la superficie de grupos alifáticos (C-H y C=C), los cuales proporcionan más densidad de carga superficial [26]. Otro grupo funcional con abundante presencia es el de oxígeno, los grupos funcionales con la presencia de este elemento son los ácidos carboxílicos y fenoles (C-O, C=O y O-H), pero en específico el O-H. Con base a lo observado en las figuras de los FTIR se puede decir que los grupos que actúan en la bioadsorción tanto de Pb y Cd son los del grupo aromático, de forma específica los C-H fuera de plano y C=C [27].

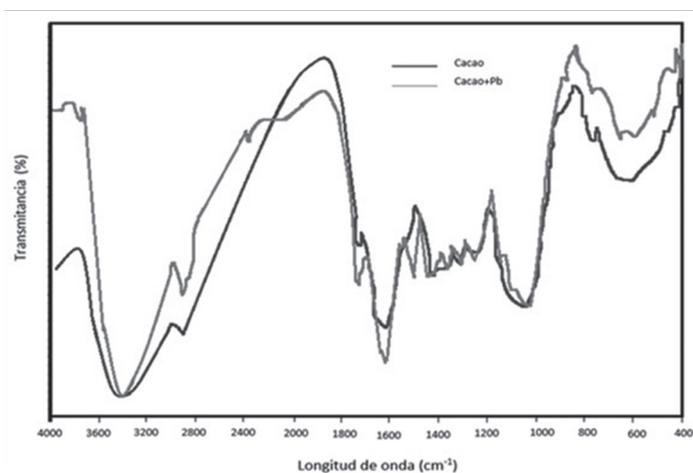


Figura 2. FTIR de la cáscara de cacao antes y después de la adsorción de Pb.

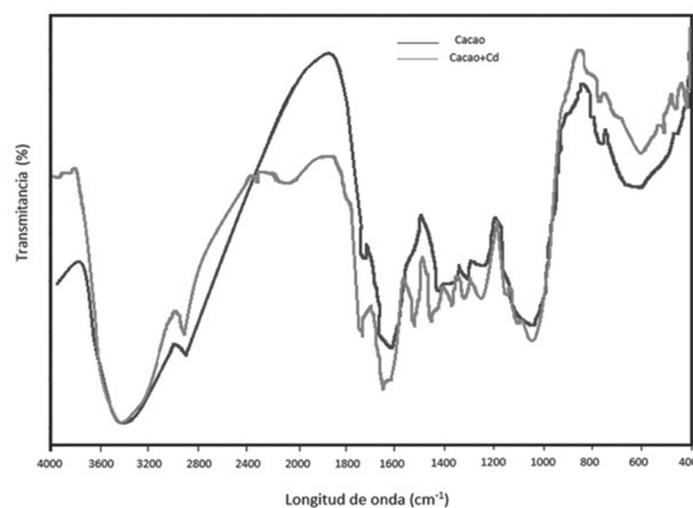


Figura 3. FTIR de la cáscara de cacao antes y después de la adsorción de Cd.

Tabla 2. Banda de espectro FTIR en la adsorción de Pb.

No Longitud de Onda IR Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de Vibración	Grupo Funcional
1037,75	C=S extensión	Tioésteres, tioureas, tioamidas
1262,46	C-O-C extensión	Éteres (aromático, olefinicos o alifáticos)
2926,14	C-H extensión	Hidrocarburos Alifáticos: Metilo, metileno, grupos metino
3369,79	OH ⁻	Grupo hidroxilo

Fuente: adaptada de [26,28].

Tabla 3. Banda de espectro FTIR para la adsorción de Cd.

No Longitud de Onda IR Frecuencia (cm ⁻¹)	Tipo de Vibración	Grupo Funcional
1056,07-1104,29	C=S extensión	Tioésteres, tioureas, tioamidas
1262,46	C-O-C extensión	Éteres (aromático, olefínicos o alifáticos)
1621,24	C=O extensión	Ésteres, cetonas, amidas , ácidos carboxílicos y sus sales , anhídridos de ácido
2926,14	C-H extensión	Hidrocarburos Alifáticos: Metilo, metileno, grupos metino
3561,71–3259,84	OH	Grupo hidroxilo

Fuente: adaptada de [26, 28].

Influencia de la altura del lecho empacado. La capacidad de adsorción de la biomasa para el Pb no muestra un cambio notable con el incremento en la altura del lecho, porque al calcular las curvas de ruptura del lecho se observa que al aumentar la altura del material empacado se incrementó el tiempo de ruptura en 60min, es decir, para el lecho de 4cm fue alrededor de los 210min y para el lecho de 7,5cm fue de 270min; caso contrario en la adsorción de Cd. En el caso del lecho de 7,5cm se lograron resultados favorables el tiempo de ruptura fue a los 120min de operación. De esta manera se evidencia que el lecho de 7,5cm tuvo mayor eficiencia que el de 4cm para la remoción de Cd (Figuras 4 y 5). Lo cual sugiere que la adsorción depende del tipo de metal a remover y no de la altura del lecho empacado, influyendo el tiempo de contacto para la transferencia de masa [28].

El tiempo de saturación del lecho se incrementó en un 14% en el punto de ruptura y 1% en el punto de saturación. Aun cuando a bajo flujo hay mayor tiempo de contacto, no se incrementó el porcentaje de remoción de plomo. Dávila en 2012 experimentó con un proceso de adsorción de Pb en columnas de lecho fijo rellenas con cascarilla de café. Dichos estudios se realizaron a 7, 14 y 21cm de altura,

obteniendo como tiempos de ruptura 80, 220 y 500min, respectivamente. La columna empacada con 7cm rellena con cascarilla de café alcanzó el tiempo de ruptura mucho más rápido que en el presente estudio, lo cual pudo ser causado debido a las diferencias de material, capacidades de adsorción y condiciones de operación como el flujo volumétrico o tamaño de partícula [27-28].

Modelado de las curvas de ruptura del lecho. En la Tabla 3 y 4 aparecen los parámetros calculados de las curvas de ruptura del lecho para los modelo de Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson, BDST y Dosis de Respuesta. Cuando se varió la altura inicial del lecho, estos parámetros se relacionaron con los resultados experimentales de capacidad de adsorción obtenida en las columnas de lecho fijo a una velocidad de flujo de 6mL/min y una concentración inicial de 100mg/L de metal. El modelo de Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson, *Bed Dept Service Time* (BDST) y Dosis Respuesta para ambos metales se modelaron usando el *software* MATLAB, con ajuste a través del método de Levenberg-Marquardt como se muestra en la Figura 4 y 5 [29].

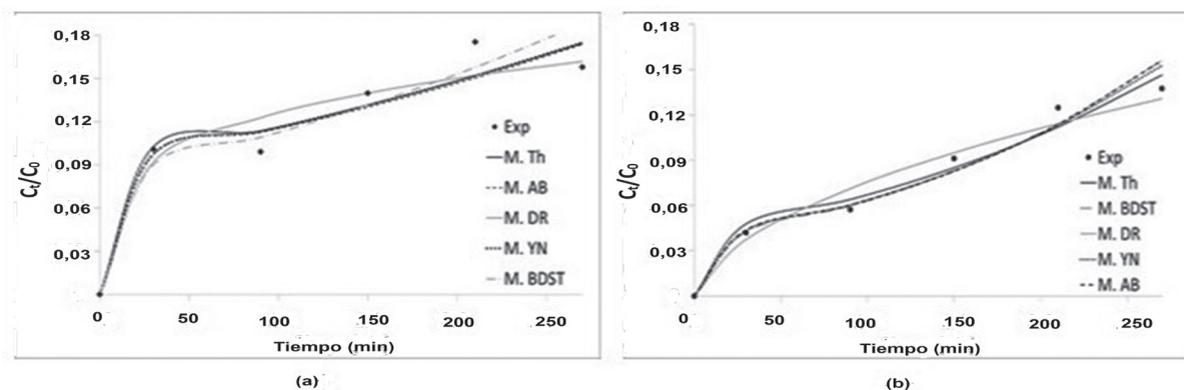


Figura 4. Curvas de ruptura de datos experimentales y predichos utilizando el Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson, BDST y Respuesta a la dosis para la bioadsorción de Cd (II) con una concentración de inicial de 100mg/L y Q=6mL/min. En la figura a) para una altura: L=7,5cm y en b) para una altura L=4cm.

De la Tabla 4 se puede observar que el modelo que mejor ajusta los datos experimentales de adsorción con cáscara de cacao para el metal Cd, es el modelo de Thomas para una altura de 4cm, teniendo en cuenta que para este caso se obtiene un valor de R² de 0,99 lo que indica un buen ajuste

entre los datos experimentales y los datos de columna generados experimentalmente, esto se puede corroborar analizando la Figura 4b. Esta misma tendencia se puede observar en el estudio realizado por Bulgariu en 2016 [30].

Tabla 4. Cadmio, Parámetros de los Modelos usando regresión no lineal.

			Z(cm)	R ²	SS
Modelo de Thomas (Th)	K_{Th} (mLmg ⁻¹ min ⁻¹)	1,14E-04	7,5	0,77	0,01
		3,81E-06	4	0,99	0,00
	q_0 (mgg ⁻¹)	0,0196	7,5	0,77	0,01
		1,52	4	0,99	0,00
Modelo de Adams-Bohart (AB)	k_{AB} (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	4,17E-05	7,5	0,78	0,01
		7,72E-06	4	0,57	0,00
	N_0 (mgL ⁻¹)	7302,036	7,5	0,78	0,01
		99216,11	4	0,57	0,00
Modelo de Yoon-Nelson (YN)	k_{YN} (min ⁻¹)	7,5E-04	7,5	0,42	0,01
		1,8E-04	4	0,56	0,00
	τ (min)	16545	7,5	0,42	0,01
		65010	4	0,56	0,00
Modelo de Bed Dept/ Service Time (BDST)	K_a (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	1,14E-04	7,5	0,35	0,03
		1,00E-04	4	0,42	0,00
	N_0 (mgg ⁻¹)	3480	7,5	0,35	0,03
		100	4	0,42	0,00
Modelo de Dosis-Respuesta (DR)	a (adimen)	0,653	7,5	0,78	0,01
	a (adimen)	0,155	4	0,61	0,00
	q_0 (mgg ⁻¹)	91,59	7,5	0,78	0,01
	q_0 (mgg ⁻¹)	126,03	4	0,61	0,00

Tabla 5. Plomo, Parámetros de los Modelos usando regresión no lineal.

			Z (cm)	R ²	SS
Modelo de Thomas (Th)	K_{Th} (mLmg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0001	7,5	0,94	0,01
		5,12 E-05	4	0,97	0,00
	q_0 (mgg ⁻¹)	0,0230	7,5	0,94	0,01
		0,0709	4	0,97	0,00
Modelo de Adams-Bohart (AB)	k_{AB} (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	2,40E-05	7,5	0,94	0,01
		5,30E-05	4	0,95	0,00
	N_0 (mgL ⁻¹)	7995,333	7,5	0,94	0,01
		9305,943	4	0,95	0,00
Modelo de Yoon-Nelson (YN)	k_{YN} (min ⁻¹)	2,80E-03	7,5	0,94	0,01
		7,73E-03	4	0,96	0,00
	τ (min)	821,428	7,5	0,94	0,01
		568,689	4	0,96	0,00
Modelo de Bed Dept/ Service Time (BDST)	K_a (Lmg ⁻¹ min ⁻¹)	3,540E-5	7,5	0,92	0,01
		5,94E-05	4	0,96	0,00
	N_0 (mgg ⁻¹)	1020	7,5	0,92	0,01
		8310	4	0,96	0,00
Modelo de Dosis-Respuesta (DR)	a (adimen)	0,293	7,5	0,94	0,01
	a (adimen)	0,615	4	0,97	0,00
	q_0 (mgg ⁻¹)	4254,774	7,5	0,94	0,01
	q_0 (mgg ⁻¹)	338,512	4	0,97	0,00

De la Tabla 5 se puede decir que los mejores valores de los coeficientes de correlación para Pb se presentan para el caso de la altura del lecho de 4cm, obteniendo un valor de R^2 de 0,97 tanto para el modelo de Thomas como el Modelo de Dosis respuesta información validada al observar la Figura 4, donde se muestran las curvas de rupturas predichas y los puntos experimentales. Los resultados de otros investigadores mostraron

que Thomas fue un modelo adecuado para la descripción de curva de ruptura a la condición experimental, mientras que el modelo de Adams-Bohart era sólo para una parte inicial del comportamiento dinámico de la columna de la cáscara de arroz y que los datos estaban en buena concordancia con el modelo BDST; lo cual muestra mucha coherencia con los resultados obtenidos en el presente estudio [31].

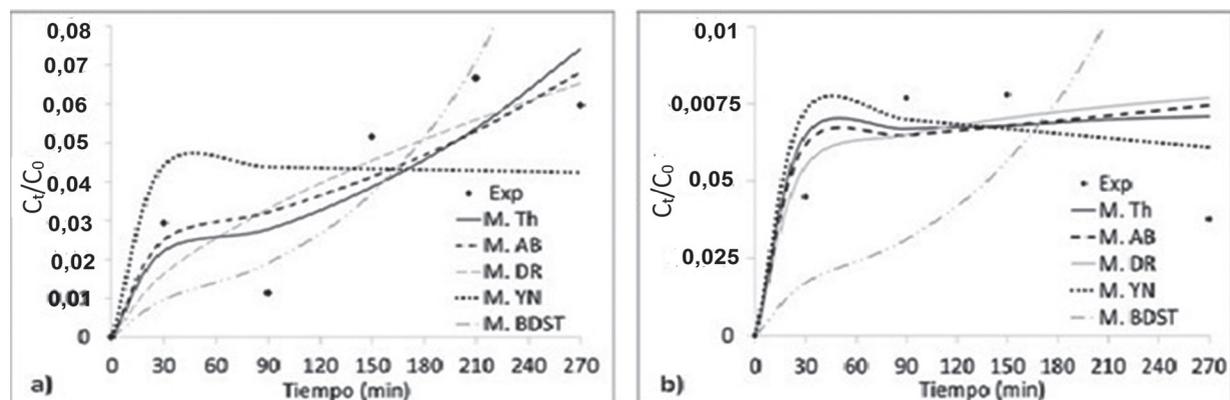


Figura 5. Curvas de ruptura de datos experimentales y predichos utilizando el Thomas, Adams-Bohart, Yoon-Nelson, BDST y Respuesta a la dosis para la bioadsorción de Pb (II) con una concentración de inicial de 100mg/L y $Q=6\text{mL/min}$, en la figura a) para una altura: $L=7,5\text{cm}$ y en b) para una altura $L=4\text{ cm}$.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación, se comprobó que la cáscara de la mazorca de cacao presenta una buena capacidad de adsorción de iones Pb (II) en agua sintética, estas lograron remover porcentajes de 91,32% de plomo divalente y 87,80% para el Cadmio, manteniendo la densidad del lecho constante en un valor de $0,0365\text{g/cm}^3$.

Los datos experimentales obtenidos a partir del proceso de bioadsorción a una concentración inicial de 100mg/L y velocidad lineal de 6mL/min, con una variación de altura: de 7,5cm y 4cm del lecho fijo para los metales Pb y Cd, se correlacionó con éxito con el modelo de Thomas ($R^2=0,99$), en el caso de Pb y el Cd los modelos de Thomas y Dosis Respuesta ($R^2=0,97$ y $0,97$, respectivamente); donde la aplicabilidad de estos hallazgos radica en la utilidad del modelo de Tomas para predecir el comportamiento de otros biomateriales para remover Pb, sin necesidad de

tener que experimentar, manteniendo las mismas condiciones de operación del sistema de lecho fijo. El residuo de mazorca de cacao es un material de bajo costo que se propone como una alternativa para la tecnología de adsorción de Plomo y Cadmio en procesos de tratamiento de aguas residuales utilizando columnas de lecho fijo; encontrando en el presente estudio que la altura del lecho no tiene mayor incidencia en los porcentajes de remoción; dependiendo mayormente del ion metálico a remover; por el tipo de interacciones que se puedan presentar entre éstos y los grupos funcionales presentes en el biomaterial; es así como la cáscara de cacao mostró mayor afinidad por el ion Pb.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Departamento de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia COLCIENCIAS, junto con la Universidad de Cartagena por la financiación de este proyecto en el marco del programa de jóvenes investigadores.

Referencias bibliográficas

- [1] Deniz F. Dye removal by almond shell residues: Studies on biosorption performance and process design. *Materials Science and Engineering*. 2013;33:2821–26.
- [2] Ronda A, Martín-Lara MA, Calero M, Blázquez G. Analysis of the kinetics of lead biosorption using native and chemically treated olive tree pruning. *Ecological Engineering*. 2013;58:278–85.
- [3] Tejada C, Villabona A, Ruiz V. Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*, 2013;6(14):11-21.
- [4] Lim AP, Aris AZ. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochemical Engineering Journal*. 2014;87:50–61.
- [5] Rao KS, Anad S, Venkateswarlu P. Modeling the kinetics of Cd(II) adsorption on *Syzygium cumini* L leaf powder in a fixed bed mini column. *J. Ind. Eng. Chem*. 2011;17:174–81.
- [6] Bertagnolli C, Uhart A, Dupin JC, da Silva MGC, Guibal E, Desbrieres J. Biosorption of chromium by alginate extraction products from *Sargassum filipendula*: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology*. 2014;164:264–9.
- [7] Tarawou T, Young E. Intraparticle and Liquid film Diffusion Studies on the Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions from Aqueous Solution using Powdered Cocoa Pod (*Theobroma cacao*). *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2015;2(8):236-43.
- [8] Valencia JS, Castellar GC. Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. 2013;66:141-58.
- [9] Sotelo JL, Rodríguez A, Álvarez S, García J. Modeling and Elimination of Atenolol on Granular Activated Carbon in Fixed Bed Column. *Int. J. Environ. Res*. 2012;6(4):961-8.
- [10] Villada-Villada Y, Hormaza A, Casis N. Uso de la cascarilla de arroz para la remoción de azul de metileno en columnas de lecho empacado. *Revista Tecno Lógicas*. 2014;17(33):43-54.
- [11] Castellar GC, Cardozo BM, Suarez JF, Vega JE. Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Revista Prospectiva*. 2013;11(1):66-75.
- [12] Ardila C, Carreño S. Aprovechamiento de la cáscara de la mazorca de cacao como adsorbente (Tesis de pregrado]. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. Colombia, 2011.
- [13] Yu J, Wang L, Chi R, Zhang Y, Xu Z, Guo J. Competitive adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ on magnetic modified sugarcane bagasse prepared by two simple steps. *Applied Surface Science*. 2013;268:163–70.
- [14] Long Y, Lei D, Ni J, Ren Z, Chen C, Xu H. Packed bed column studies on lead (II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*. *Bioresource Technology*. 2014;152:457-63.
- [15] Khraisheh MAM, Al-degs YS, Mcminn WAM. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chem. Eng*. 2004;99:177-84.
- [16] Thomas HC. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *J. Am. Chem. Soc*. 1944;66(10):1664–6.
- [17] Morales C, Kan CC, Dalida ML, Pascua C, Wan WW. Fixed-bed column studies on the removal of copper using chitosan immobilized on bentonite. *Carbohydr. Polym*. 2011;83(2):697–704.
- [18] Ding D, Han R, Xu Y, Zou W, Wang Y, Li Y, Zou L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. *Bioresour. Technol*. 2007;99(8):2938-46.
- [19] Rajput MS, Sharma AK, Sharma, S, Verma S. Removal of lead (II) from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents: A. *IJCS*. 2015;3(1):09-14.
- [20] Nwabanne JT, Igbokwe PK. Comparative study of Lead (II) removal from aqueous solution using different adsorbents. *International Journal of Engineering Research and Applications*. 2012;2(4):1830-8
- [21] Li TT, Liu YG, Peng QQ, Hu XJ, Liao T, Wang H, Lu M. Removal of lead (II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling. *Chem. Eng. J*. 2013;214:189-97.
- [22] Calero M, Hernáinz F, Blázquez G, Tenorio G, Martín-Lara MA. Study of Cr (III) biooption in a fixed-bed column. *J. Hazard. Mater*. 2009;171(1-3):886–93.
- [23] Han R, Wang Y, Zhao X, Xie F, Cheng J, Tang

- M. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*. 2009;245(1-3):284-97.
- [24] Abdelwahab O, Fouad YO, Amin NK, Mandor H. Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto raw and activated guava (*Psidium guajava*) leaves. *Environ. Prog. Sustainable Energy*. 2015;34:351–8.
- [25] Kyzas G, Deliyanni E, Matis K. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;490:74-83.
- [26] Dokeos KM, Khan EM. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr (VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, Available online 3 August 2012.
- [27] Yuan XZ, Meng YT, Zeng GM, Fang YY, Shi JG. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008;317(1–3):256–61.
- [28] Dávila N. Caracterización del proceso de Biosorción de metales pesados mediante residuos sólidos de café (Tesis de Doctorado) en Ciencias con orientación en procesos sustentables. Nuevo León, México: Universidad Autónoma Nuevo; 2012.
- [29] Odoemelam SA, Iroh CU, Igwe JC. Copper (II), cadmium (II) and lead (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified cocoa pod husk (*Theobroma cacao*) waste biomass. *Research Journal of Applied Sciences*. 2011;6(1):44-52.
- [30] Bulgariu D, Bulgariu L. Potential use of alkaline treated algae waste biomass as sustainable biosorbent for clean recovery of Cadmium(II) from aqueous media: batch and column studies. *Journal of Cleaner Production*. 2016;112: 4525-33.
- [31] Inglezakis VJ, Grigoropoulou HP. Modeling of ion exchange of Pb²⁺ in fixed beds of clinoptilolite. *Microp. Mesop. Mater.* 2003;61:273-82.
- [32] Acosta I, López V, Coronado E, Cárdenas JF, Martínez VM. Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de la Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*). *Biotechnología*. 2010;15(3):11-23.